Über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat

v. Gg. Pabstmann

Ueber die

quantitative Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines DOCTORS der technischen Wissenschaften (Doctor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Georg Pabstmann

aus Strassgiech.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: **3. August 1909.**

W. Gärtners Buchdruckerei, Hofrat, Bamberg

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung derselben entgegenbrachte; desgleichen dem Assistenten am genannten Laboratorium, Herrn Dr. Karl Daniel, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung nachstehende Untersuchungen unternommen wurden.

Einleitung.

Die Fällung der Phosphorsäure zum Zweck ihrer quantitativen Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat wird fast ausnahmslos in der Weise vorgenommen, dass ein magnesiumhaltiges Reagens tropfenweise zur phosphorsäurehaltigen Lösung gegeben wird. Es kommt also die Magnesialösung zunächst mit einem grossen Überschuss von Phosphorsäure zur Reaktion, ein Fall, den Neubauer[1]) bekanntlich bei Aufstellung seiner Thesen an erster Stelle berücksichtigt. C. Wittmann[2]) hat im hiesigen Laboratorium die erste Neubauer'sche These einer Prüfung unterzogen und deren Stichhaltigkeit für den ihr vom Autor gegebenen Umfang bestätigt. Da jedoch Neubauer seine Fällungen ausschliesslich bei gewöhnlicher Temperatur ausführte, in neuerer Zeit aber von verschiedenen Seiten eindringlich die Anwendung höherer Temperaturen bei der Abscheidung der Phosphorsäure mittels magnesiahaltigen Reagentien empfohlen wurde, so lag es nahe, auch diese Fälle experimentell unter den von Neubauer angegebenen Gesichtspunkten nachzuprüfen, die unter sich zum Teil wesentlich abweichenden, von B. Schmitz[3]) und G. Jörgensen[4]) gegebenen Vorschriften einer Kritik zu unterziehen und insbesondere festzustellen, ob deren Behauptung, dass durch Fällung bei höherer Temperatur der nachteilige Einfluss der Gegenwart von Ammonsalzen beseitigt werden könne, richtig sei. Ausserdem sollten noch die

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **4.**, 258 (1893).
[2]) Inaugural-Dissertation in Vorbereitung.
[3]) Zeitschrift f. anal. Chem. **45.**, 514 (1906).
[4]) Zeitschrift f. anal. Chem. **45.**, 273—315 (1906).

von F. A. Gooch[1]) und Martha Austin[1]), sowie von K. K. Järvinen[2]) vorgeschlagenen Verfahren einer näheren Prüfung unterzogen werden, von denen besonders das letztere insofern Interesse zu bieten schien, als es das einzige ist, bei welchem die Fällung nicht bei Phosphorsäure-, sondern bei Magnesiumsalz-Überschuss erfolgt, also unter Verhältnissen, welche den Bedingungen der zweiten Neubauer'schen These entsprechen.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **20.**, 121 (1899).

[2]) Zeitschrift f. anal. Chem. **44.**, 333—342 (1905).

Vorbereitender Teil.

I. Kontrollmaterial.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen benützte ich:

1) Annähernd normale Dinatriumorthophosphat-Lösungen.

Im Laufe der Untersuchungen sah ich mich genötigt, nacheinander zwei Lösungen herzustellen, von denen die erste zu den Versuchen Nr. 1 — Nr. 24 und Nr. 45 — Nr. 109 u. die zweite von Versuch Nr. 25 — Nr. 34, Nr. 39 — Nr. 42 u. Nr. 110 — Nr. 141 verwendet wurde.

Lösung I.

Dieselbe wurde hergestellt durch Auflösen von 119,5 gr[1]) frisch umkrystallisierten, reinen Salzes in einem Liter ausgekochten, kohlensäurefreien Wassers.

Das spezifische Gewicht derselben wurde auf Grund zweier Pyknometerwägungen bei 15° zu 1,0429 gefunden.

Gehaltsbestimmung durch Abdampfen und Wägung des Glührückstandes.

Phosphatlösung		Glührückstand ($Na_4 P_2 O_7$) gr	$Mg_2 P_3 O_7$	
gr	ccm		aus dem $Na_4 P_2 O_7$-Gewicht berechnet gr	auf 10 ccm reduziert gr
10.4257	9.9970	0.4434	0.3710	0.3711
10.3710	9.9444	0.4410	0.3690	0.3711
10.4470	10.0172	0.4439	0.3714	0.3708
10.4041	9.9760	0.4420	0.3698	0.3707

[1]) $\left(\frac{Na_2 H PO_4 . 12aq. = 358.3}{3}\right)$

10 ccm dieser Phosphatlösung entsprechen demnach im Mittel:

0,3710 gr $Mg_2P_2O_7$ gegen 0,3712 gr $\left(\frac{Mg_2P_2O_7 = 222.7}{6} = 37.12\right)$

Sie ist also nahezu normal. Die Abweichung von der Normalkonzentration kann ausgedrückt werden durch den Faktor:

$$i_1 = \frac{0.3710}{0.3712} = 0.9994$$

Lösung II.

Dieselbe wurde gleichfalls durch Auflösen von 119.5 gr frisch umkrystallisierten, reinen Salzes in einem Liter ausgekochten, kohlensäurefreien Wassers gewonnen.

Gehaltsbestimmung durch Abdampfen und Wägen des Glührückstandes.

Phosphatlösung		Glührückstand ($Na_4P_2O_7$) gr	$Mg_2P_2O_7$	
gr	ccm		aus dem $Na_4P_2O_7$-Gewicht berechnet gr	auf 10 ccm reduziert gr
10.4110	9.9827	0.4414	0.3693	0.3699
10.4304	10.0014	0.4420	0.3698	0.3698
10.4010	9.9730	0.4410	0.3690	0.3700
10.3870	9.9597	0.4401	0.3682	0.3697

10 ccm dieser Phosphatlösung entsprechen demnach im Mittel:

0.3699 gr $Mg_2P_2O_7$ gegen 0.3712 gr $\left(\frac{Mg_2P_2O_7 = 222.7}{6} = 37.12\right)$

Sie ist also ebenfalls nahezu normal. Die Abweichung von der Normalkonzentration wird ausgedrückt durch den Faktor:

$$i_2 = \frac{0.3699}{0.3712} = \mathbf{0.9965}$$

Das spezifische Gewicht dieser Lösung wurde auf Grund zweier Pyknometerwägungen bei 15° ebenfalls zu 1.0429 gefnnden.

2) Eine annähernd normale Phosphorsäurelösung.

Gehaltsbestimmung durch Fällung mit Magnesiamischung.[1])

10 ccm meiner Phosphorsäurelösung wurden mit 6.6 ccm (10 . $\frac{2}{3}$ ccm) Normalnatriumkarbonatlösung versetzt und mit Magnesiamischung in bekannter Weise gefällt.

Phosphorsäurelösung		$Mg_2 P_2 O_7$	
gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 ccm gr
10.1705	10.0133	0.3697	0.3692
10.1405	9.9862	0.3689	0.3695
10.1498	9.9930	0.3690	0.3694
10.1396	9.9830	0.3687	0.3693

Demnach entspricht der Gehalt meiner Phosphorsäurelösung, deren spezifisches Gewicht auf Grund zweier Pyknometerwägungen bei 15° zu 1.0157 bestimmt wurde, im Mittel 0.3694 gr $Mg_2 P_2 O_7$.

[1]) In Anwendung gelangte die Magnesiamischung vom Mischungsverhältnis: $Mg Cl_2 . 6 aq : N H_4 Cl : N H_3 = 1 : 2 : 2$. Siehe Tabelle pag. 19.

II. Reagentien.

1. Die Magnesiamischung.

Als wichtigstes, von mir benütztes Reagens kommt die Magnesiamischung in Betracht.

Da nach den Untersuchungen von Neubauer[1]), sowie F. Gooch[2]) und Martha Austin[2]) einwandfrei feststeht, dass bei der Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung die gleichzeitige Anwesenheit von Ammonsalzen auf die Resultate ungünstig einwirkt, sämtliche Magnesiamischungen aber grössere oder geringere Mengen von Ammonsalzen enthalten und natürlich ein chlorammoniumärmeres einem chlorammoniumreicheren Reagens vorzuziehen sein wird, so empfiehlt es sich, die bis jetzt in Vorschlag gebrachten Magnesiamixturen bezüglich des Mischungsverhältnisses ihrer Bestandteile einem Vergleich zu unterziehen. Gleichzeitig damit sei der Versuch gemacht, an Stelle der grösstenteils empirisch zusammengesetzten Lösungen eine solche zu setzen, die in Beziehung zum Normalsystem steht.

Diesen vergleichenden Untersuchungen legte ich als Maass die Normalmagnesiamischung zu Grunde.

Es frägt sich nun: In welchem Verhältnis sind Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak in einer solchen Lösung enthalten.

Nach den volumetrischen Grundsätzen muss eine Normalmagnesiamischung bezüglich der Konzentrationsverhältnisse ihrer Bestandteile so zusammengesetzt sein, dass ein Liter derselben sich mit einem Liter einer Normalphosphatlösung restlos umsetzt.

Nach der Gleichung:

$$\frac{Na_2HPO_4 + [MgCl_2.(NH_4Cl.6aq.) + NH_3]}{3} = \frac{MgNH_4PO_4 + 2NaCl}{3}$$

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **2.**, 45 (1892) — **4.**, 251 (1893).
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **20.**, 121 (1899).

muss eine Normalmagnesiamischung ihre Bestandteile in folgendem Verhältnis enthalten:

$$\frac{Mg\,Cl_2 . 6\,aq.}{3} = \frac{203{,}38}{3} = 67.79 \text{ gr } Mg\,Cl_2 . 6aq$$

$$\frac{N\,H_4\,Cl}{3} = \frac{53{,}53}{3} = 17.84 \text{ gr } N\,H_4\,Cl$$

$$\frac{N\,H_3}{3} = \frac{17.07}{3} = 5.69 \text{ gr } N\,H_3$$

} pro 1000 ccm der Lösung.

Für die nun folgenden, vergleichenden Untersuchungen[1]) bezeichne ich das Verhältnis der hier berechneten Gewichte mit 1 : 1 : 1. Die verglichenen Lösungen sind in chronologischer Reihenfolge aufgeführt und die angegebenen Gewichte beziehen sich alle auf einen Liter Lösung.

I. Fresenius-Märcker (Hallenser Mischung).

Zeitschr. f. anal. Chem. **12.**, 243 (1873).

Dieselbe besteht aus:

110 gr kryst. Chlormagnesium;
140 „ „ Salmiak;
700 „ Ammoniak-Flüssigkeit (10%);
1300 „ Wasser.

Nach meinen Versuchen erhält man nach diesen Angaben ein Gesamtvolumen von 2160 ccm. Umgerechnet auf einen Liter Lösung ergibt sich demnach der Gehalt der Hallenser Mischung zu:

50.93 gr $Mg\,Cl_2 . 6\,aq.$	0.75 f. normal.
64.82 gr $N\,H_4\,Cl$	3.63 „ „
32.41 gr $N\,H_3$	7.60 „ „

II. Fresenius.

(Quant Anal. 6. Aufl. **1.**, 403; 1875).

„83 gr krystallisierter, schwefelsaurer Magnesia löst man in siedendem Wasser, fügt 5 ccm Salzsäure, dann

[1]) Von der Vergleichung sind ausgeschlossen die früher in Anwendung befindlichen „Sulfat"-haltigen Lösungen, die auf Vorschlag von Brassier (An. Chim. Phys. [4] 7., 355 — Ref. Z. anal. Chem. **5.**, 207; 1866) und Bunsen (Z. anal. Chem. **10.**, 405; 1871) später vollkommen verlassen und durch nur chloridhaltige Lösungen ersetzt wurden.

die wässerige Lösung von 82 gr krystallisiertem Chlorbaryum zu, kocht, dekantiert, filtriert und überzeugt sich zunächst, dass verdünnte Schwefelsäure im Filtrat keinen Niederschlag mehr gibt. Wäre dies der Fall, was nur der Fall sein kann, wenn die Salze nicht ihren richtigen Wassergehalt hatten, so ist noch etwas schwefelsaure Magnesia zuzusetzen, so dass die Lösung ganz barytfrei wird. Man konzentriert jetzt das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat, lässt erkalten, bringt in einen Literkolben, fügt 165 gr reines Chlorammonium, 260 ccm Ammoniak und endlich Wasser hinzu bis zur Marke. Nachdem die Mischung einige Tage gestanden hat, wird sie erforderlichen Falles filtriert und ist dann zum Gebrauche fertig."

Für die beabsichtigte Vergleichung habe ich das Magnesiumsulfat in Chlorid umgerechnet. Demnach stellt sich das Verhältnis der Mischungsbestandteile dieser Lösung wie folgt dar:

68.47 gr	$MgCl_2 . 6aq.$	1.01 f. normal.
165.00 „	NH_4Cl	9.25 „ „
24.96 „	NH_3	4.39 „ „

III. Neubauer.

(Z. anorg. Chem. **4.**, 263; 1893).

Neubauer verwendet 55 gr krystallisiertes Magnesiumchlorid und 70 gr Ammonchlorid in einem Liter $2^1/_2\%$ Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Nach diesen Angaben erhält man ein Gesamtvolumen von 1085 ccm. Auf 1000 ccm berechnet ergibt sich folgendes Mischungsverhältnis:

51.87 gr.	$MgCl_2 . 6aq.$	0.77 f. normal.
64.52 „	NH_4Cl	3.62 „ „
22.12 „	NH_3	3.89 „ „

IV. Gooch und Austin.

(Z. anorg. Chem. **20.**, 130; 1899).

Gooch und Austin verwenden ein ammoniakfreies Lösungsgemisch:

55 gr.	$MgCl_2 . 6aq.$	0.81 f. normal.
28 „	NH_4Cl	1.57 „ „
0 „	NH_3	0 „ „

V. Järvinen.

(Z. anal. Chem. **43.**, 280; 1904).

Järvinen benützt ebenfalls ein ammoniakfreies Lösungsgemisch, von dem er irrtümlicher Weise behauptet, es sei nach dem Normalsystem zusammengesetzt. Dasselbe enthält pro Liter:

102 gr	$MgCl_2 . 6aq.$	1.51 f. normal.
53 „	NH_4Cl	2.97 „ „
0 „	NH_3	0 „ „

VI. Jörgensen.

(Z. anal Chem. **45.**, 276; 1906).

Jörgensen verwendet ein Gemisch, das im Liter enthält:

50 gr	$MgCl_2 . 6aq.$	0.74 f. normal.
150 „	NH_4Cl	26.36 „ „
0 „	NH_3	0 „ „

VII. Schmitz.

(Z. anal. Chem. **45.**, 513; 1906).

Schmitz verwendet ein schwach angesäuertes[1]) Lösungsgemisch von

55 gr	$MgCl_2 . 6aq.$	0.81 f. normal.
105 „	NH_4Cl	5.89 „ „
0 „	NH_3	0 „ „

VIII. Verein deutscher Düngerfabrikanten.

(König, „Die Untersuchung landwirtschaftlich- und gewerblich-wichtiger Stoffe." 3. Auflage, 964 u. 965; 1906).

Derselbe hat folgende Darstellung vereinbart:

„550 gr Chlormagnesium und 1050 gr Chlorammonium werden in Wasser gelöst, mit 3,5 l konzentrierten

[1]) mit Salzsäure bis die mit einigen Tropfen Methylorange versetzte Lösung sauer reagiert.

Ammoniaks von 0.91 spez. G. versetzt und mit Wasser auf 10 l aufgefüllt. Demnach enthält diese Lösung im Liter:

55 gr	$MgCl_2.6aq$	0.81 f. normal.
105 „	NH_4Cl	5.88 „ „
79.59 „	NH_3	13.99 „ „

Von den im Vorstehenden namhaftgemachten Lösungen fand die Hallenser-Mischung bisher die ausgedehnteste Verwendung und ist wohl auch heute noch vorherrschend im Gebrauch.

So machte ich denn zunächst mit dieser in meiner Seite 7 angegebenen Phosphatlösung eine kleine Reihe von Phosphorsäurebestimmungen, deren Ergebnisse ich gewissermassen als Normalfällungsresultate betrachten will.

Daran anschliessend nahm ich eine Reihe von Fällungen vor unter Benützung von Lösungen, in denen das Verhältnis der Bestandteile nach dem Normalsystem gewählt ist.

I. Fällungen mit Hallenser-Mischung.

Fällungsweise: Die abgewogene Dinatriumorthophosphatlösung (circa 10 ccm) wurde mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Sodann liess ich unter beständigem Umrühren zu derselben aus einer Bürette tropfenweise Magnesiamischung in geringem Überschusse zufliessen und rührte dann noch einige Minuten lang kräftig fort. Nach circa 45 minutenlangem Absitzlassen wurde filtriert, mit Normalammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, bei 100° bis 110° getrocknet, über dem Bunsenbrenner, dem Wasserstrahlgebläse und im elektrischen Ofen bis zur Konstanz geglüht und schliesslich das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat gewogen. Die Filtrate blieben auch bei langem Stehen klar, die Waschwässer dagegen zeigten eine geringe Trübung.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden (gr)	reduziert auf 10 cc Lösung: i = 1 (gr)	
1	10.4222	9.9935	0.3702	0.3707	— 0.5 mgr
2	10.4081	9.9800	0.3699	0.3709	— 0.3 mgr
3	10.3880	9.9610	0.3688	0.3705	— 0.7 mgr
4	10.3820	9.9550	9.3690	0.3709	— 0.3 mgr

II. Fällungen mit der Normal-Magnesia-Mischung.

1. Mischungsverhältnis:

$Mg Cl_2 . 6 aq. : NH_4 Cl : NH_3 = 1 : 1 : 1.$

Arbeitsweise: Analog den Fällungen mit der Hallenser-Mischung wurde auch hier die abgewogene Dinatriumorthophosphatlösung (circa 10 ccm) mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, in diese unter beständigem Umrühren die Magnesiamischung im Überschuss (2 ccm Überschuss) eintropfen lassen, nochmals kräftig durcheinandergerührt, ca. 45 Minuten absitzen lassen, dann filtriert und ausgewaschen mit Normalammoniak (bei Versuch Nr. 5 und Nr. 6), oder einer ammoniakalischen, Chlorammonium haltigen Lösung, die bezüglich des Ammoniaks normal und bezüglich des Chlorammoniums $\frac{\text{norm.}}{10}$ war (bei Versuch Nr. 7 und Nr. 8). Der Niederschlag wurde alsdann bei 110° getrocknet und im Übrigen genau so behandelt wie bei Versuch Nr. 1 bis Nr. 4 angegeben wurde. Die Filtrate waren und blieben bei allen Versuchen klar, die Waschwässer aber nur bei den Versuchen Nr. 7 und Nr. 8; bei den Versuchen Nr. 5 und Nr. 6 jedoch trübten sie sich schon nach einigen Minuten sehr stark unter allmählicher Bildung eines flockigen Niederschlages.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Bemerkungen
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
5	10.4201	9.9915	0.3715	0.3720	+ 0.8 mgr	Filtrate: klar.
6	10.4497	10.0200	0.3724	0.3721	+ 0.9 mgr	Waschwässer: trüb.
7	10.4436	10.0150	0.3707	0.3704	— 0.8 mgr	Filtrate: klar.
8	10.4218	9.9930	0.3698	0.3703	— 0.9 mgr	Waschwässer: klar.

Die hohen Resultate bei den Versuchen Nr. 5 und Nr. 6 lassen sich darauf zurückführen, dass das verhältnismässig stark ammoniakalische Waschwasser (1fach normal) die am Niederschlag und am Filter noch haftende Magnesiamischung unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd zersetzt. Dass eine Magnesiamischung der hier benützten Zusammensetzung in einem sehr labilen, gegen Ammoniak äusserst empfindlichen Zustande sich befindet, geht unmittelbar aus den Angaben der Tabelle pag. 19, letzte Kolumne, hervor.

2. Mischungsverhältnis:

$MgCl_2.6aq : NH_4Cl : NH_3 = 1 : 1 : 2.$

Arbeitsweise: Diese war genau die gleiche wie ich sie bei den Versuchen Nr. 5 und Nr. 6 beziehungsweise Nr 7 und Nr. 8 angegeben habe.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Bemerkungen
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
9	10.4083	9.9802	0.3713	0.3722	+ 1.0 mgr	Filtrate: klar
10	10 3910	9.9637	0.3704	0.3720	+ 0.8 mgr	Waschwässer: trüb.
11	10.4221	9.9935	0.3718	0.3723	+ 1.1 mgr	Filtrate: klar.
12	10.4042	9.9762	0.3710	0.3721	+ 0.9 mgr	Waschwässer: klar.

Wie infolge der ammoniakreicheren Zusammensetzung der verwendeten Magnesiamischung vorauszusehen war, sind auch hier die Resultate zu hoch und können durch Anwendung eines chlorammoniumhaltigen Waschwassers (Versuch Nr. 11 u. Nr. 12) auf den Normalwert nicht herabgedrückt werden, wie bei den Versuchen Nr. 7 u. Nr. 8.

Diese Erscheinung ist offenbar in der noch grösseren Labilität der Magnesiamischung begründet, die dabei zur Anwendung gelangte, wie ebenfalls aus der Tabelle pag. 19 hervorgeht. Augenscheinlich tritt schon während des Fällungsvorganges Hydroxydausscheidung auf, die nachträglich trotz des Chlorammoniumgehaltes des Waschwassers infolge der starken Ammoniakkonzentration (1fach normal) nicht mehr in Lösung geht. Es ist aber auch möglich, dass die Erhöhung der Resultate durch Mitausfallen geringer Mengen von Magnesiumtriphosphat bedingt wird, ein Fall, der auch nach Ansicht anderer bei Gegenwart überschüssigen Ammoniaks bezw. bei Ammonsalzmangel eintreten kann.

3. Mischungsverhältnis:

$Mg\,Cl_2 . 6\,aq. : NHCl_4 : NH_3 = 1 : 2 : 2.$

Arbeitsweise: Es wurde genau so verfahren wie bei den Versuchen unter 1. und 2. Bei den Versuchen Nr. 13 bis Nr. 16[1]) einschliesslich wurde mit Normalammoniak ausgewaschen, bei den Versuchen Nr. 17 und Nr. 18 mit einer ammoniakalischen, chlorammoniumhaltigen Lösung, die bezüglich des Ammoniaks normal und bezüglich des Chlorammoniums $\frac{\text{normal}}{10}$ war.

№	Phosphatlösung		$Mg_2\,P_2\,O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Bemerkungen
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
13	10.3991	9 9712	0.3696	0.3709	— 0.3 mgr	Filtrate: klar. Waschwässer. klar.
14	10.4202	9.9917	0.3705	0.3710	— 0.2 mgr	
15	10.3822	9.9552	0.3691	0.3710	— 0.2 mgr	
16	10.4147	9.9864	0.3703	0.3710	— 0.2 mgr	

[1]) Dieser Versuch wurde im Goochtiegel ausgeführt.

M	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Bemerkungen
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
17	10.1593	9.7414	0.3613	0.3711	— 0.1 mgr	Filtrate: klar. Waschwässer: klar.
18	10.4112	9.9830	0.3701	0.3710	— 0.2 mgr	

Wie aus den Resultaten ersichtlich, eignet sich diese Magnesiamischung vorzüglich zur Fällung der Phosphorsäure. Die Pyrophosphatzahlen stimmen genau mit den früher bereits durch Abdampfversuche festgestellten Werten meiner Lösung überein; ein Zusatz von Chlorammonium zum Waschwasser ist bei dieser Zusammensetzung der Lösung nicht erforderlich.

4. Mischungsverhältnis:

$Mg Cl_2 . 6 aq. : NH_4 Cl : NH_3 = 1 : 3 : 2.$

Arbeitsweise: Wie vorher. Ausgewaschen wurde mit Normalammonniak.

M	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Bemerkungen
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
19	10.4305	10.0014	0.3708	0.3710	— 0.2 mgr	Filtrate: klar. Waschwässer: klar.
20	10.4078	10.9795	0.3700	0.3710	— 0.2 mgr	

Die Resultate der Versuche Nr. 19 und 20 stimmen mit den bei Versuchen Nr. 13 bis Nr. 18 incl. überein. Doch glaube ich der Magnesiamischung vom Mischungsverhältnis: $Mg Cl_2 . 6 aq : NH_4 Cl : NH_3 = 1 : 2 : 2$ deshalb den Vorzug geben zu müssen, weil diese durch einen geringeren Chlorammoniumgehalt ausgezeichnet ist.

Magnesiamischungen:		Gehalt für 1000 ccm Lösung			Verhältnis der Mischungsbestandteile		Empfindlichkeit v. je 10 cc gegen 5 f. norm. NH_3	
		$MgCl_2.6aq$ gr	NH_4Cl gr	NH_3 gr	nach dem Normalsystem	$MgCl_2.6aq = 1$	Trübung nach Anwendung von ccm	Flockenbildung nach Minuten
Ammoniakhaltige	Normal und einfache Ableitungen	67.79	17.84	5.69	1 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1.7	0
		67.79	17.84	11.38	1 : 1 : 2	1 : 1 : 2	0.7	0
		67.79	35.68	11.38	1 : 2 : 2	1 : 2 : 2	6.5	7
		67.79	53.52	11.38	1 : 3 : 2	1 : 3 : 2	19.5	5
	Fresenius-Märker	50.93	64.82	32.41	0.75 : 3.63 : 5.70	1 : 4.84 : 7.60	43	18—20
	Fresenius	68.47	165.00	24.96	1.01 : 9.25 : 4.39 [1]	1 : 9.16 : 4.35	222.5	15—20
	Neubauer	51.87	64.52	22.12	0.77 : 3.62 : 3.89	1 : 4.71 : 5.05	44.5	25
	Verein deutscher Düngerfabrikanten	55.00	105.00	79.59	0.81 : 5.89 : 13.99	1 : 7.27 : 17.27	102	17—20
Ammoniakfreie	Gooch u. Austin	55.00	28.00	0	0.81 : 1.57 : 0	1 : 1.94 : 0	6	3—4
	Jörgensen	50.00	150.00	0	0.74 : 8.41 : 0	1 : 9.14 : 0	295	30
	Järvinen	102.00	53.00	0	1.51 : 2.97 : 0	1 : 1.97 : 0	9.5	3—5
	Schmitz	55.00	105.00	0	0.81 : 5.89 : 0	1 : 7.27 : 0	100	20—25

[1]) Da die Sättigungsgrenze für wässerige Chlorammoniumlösungen etwa bei 5fach normaler Konzentration liegt, so scheint hier ein Widerspruch mit einer feststehenden Tatsache vorzuliegen. Hiezu ist zu bemerken, dass das Normalgewicht des Chlorammoniums in diesem Falle nicht 53.53 sondern $\frac{53.53}{3}$ ist. (conf. pag. 10.)

2. Das Waschwasser.

Als solches benütze ich ausschliesslich einfach normales Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Chlorammonium.

Zahlreiche frühere Versuche haben ergeben, dass die Anwendung dieser Konzentration gegenüber der allgemein üblichen $2^1/_2$prozentigen keinerlei Nachteile mit sich bringt. Doch wäre es immerhin wünschenswert, statt dieser starken eine schwächere Ammoniaklösung verwenden zu können. Um mich darüber zu orientieren, bezw. festzustellen, ob nicht etwa auch $^1/_{10}$ Normalammoniak dieselben Dienste zu leisten vermag wie einfach normales Ammoniak, stellte ich mit jeder der genannten Lösungen je ein Versuchspaar an. Bei den Versuchen Nr. 21 und Nr. 22 wurde mit einer Normal-, bei den Versuchen Nr. 23 und Nr. 24 mit einer $^1/_{10}$ Normalammoniaklösung ausgewaschen und zwar jedesmal ein Liter der Waschflüssigkeit in Anwendung gebracht.

M	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0,3712 gr	In Lösung gegangen gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Lösung i=1 gr		
21	10.4184	9.9898	0.3682	0.3688	— 2.4 mgr	0.0022
22	10 3958	9.9678	0.3673	0.3687	— 2.5 mgr	0.0023
23	10.3818	9.9550	0.3637	0.3657	— 5.5 mgr	0.0053
24	10.3666	9.9402	0.3634	0.3658	— 5.4 mgr	0.0052

Aus der Tabelle geht hervor, dass das $^1/_{10}$ Normalammoniak merklich stärker lösend auf den Phosphatniederschlag einwirkt als das Normalammoniak, und zwar werden die Resultate um ca. 3 Milligramm, auf einen Liter Waschflüssigkeit bezogen, vermindert. Es ist daher keine Veranlassung gegeben, von der bisher

gewählten Konzentration des ammoniakalischen Wassers (einfach-normal) abzugehen.

3. Chlorammonium.

Reinstes Handelsprodukt, nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Dasselbe wurde auch zur Darstellung des im Laufe der Analyse angewandten Ammoniaks verwendet.

4. Magnesiumoxyd.

Reinstes Magnesiumoxyd von Merk in Darmstadt.

5. Zinkoxyd.

Reinstes Zinkoxyd von Merk in Darmstadt.

6. Chlorkalium.

Dargestellt durch Fällen einer kalten, konzentrierten, wässerigen Lösung mit Salzsäuregas.

Experimenteller Teil.

I. Fällungen nach F. A. Gooch und Martha Austin. [1])

Die Fällung geschieht durch Zufliessenlassen von überschüssiger, ammoniakfreier Magnesiamischung zur Phosphatlösung, entspricht also zunächst den Anforderungen der ersten These Neubauers [2]) und soll demnach bei Abwesenheit von Chlorammonium normal zusammengesetzte Niederschläge, bei Anwesenheit von Chlorammoniumsalzen dagegen zu niedrige Resultate liefern. Da jedoch infolge der Bildung freier Mineralsäure und des Ammoniakmangels nur ein Teil der Phosphorsäure ausfallen kann, so ist eine Nachfällung erforderlich, die durch Zusatz von Ammoniak erfolgt. Dieser letztere Prozess vollzieht sich aber unter den Bedingungen der zweiten These Neubauers [3]).

Zur Kontrolle wurden zwei Fällungspaare und zwar bei Abwesenheit von Chlorammoniumsalzen und bei Gegenwart geringer Chlorammoniumsalzmengen ausgeführt.

1. Fällungen aus ammoniaksalzfreien Lösungen.

Arbeitsweise: 10 ccm meiner Dinatriumorthophosphatlösung (i = 0.9965) wurden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, nach Angabe Gooch's und Austin's mit einem geringen Überschuss der vorgeschlagenen Magnesiamischung versetzt und schliesslich noch unter Umrühren tropfenweise 15 ccm Normalammoniak zugegeben. Den ausgeschiedenen Phosphatniederschlag liess ich vollständig absitzen, filtrierte, wusch mit Normalammoniak aus, trocknete bei 100°—110°, glühte und wog.

---

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 20., 134 u. 135 (1899).
[2]) l. c.
[3]) l. c.

Die Filtrate waren klar und, abermals auf Phosphorsäure geprüft, entstanden in ihnen keine Nachfällungen. Die Abscheidung war also praktisch vollständig. Die Waschwässer dagegen trübten sich während des Auswaschens der Niederschläge.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
25	10.3588	9.9327	0.3672	0.3710	— 0.2 mgr
26	10.4121	9.9840	0.3688	0.3707	— 0.5 mgr

2. Fällungen bei Gegenwart geringer Mengen von Ammonsalzen.

Arbeitsweise: Diese war genau die gleiche wie bei den Versuchen unter 1., nur dass der Phosphatlösung ein Zehntel Normalgewicht (=5.35 gr pro 1000 cc) Chlorammonium zugesetzt wurde. Die Gegenwart der Ammonsalze hatte wie sonst ein langsameres Entstehen der Phosphatniederschläge, deren grobkörnige Beschaffenheit und rascheres Absitzen zur Folge. Die Waschwässer zeigten, wie infolge der Ammonsalzgegenwart erwartet wurde, Nachfällungen. Dieselben waren aber nicht bedeutend, die Filtrate waren und blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
27	10.3866	9.9595	0.3668	0.3695	— 1.7 mgr
28	10.3983	9.9705	0.3674	0.3698	— 1.4 mgr

Aus diesen beiden Tabellen geht hervor, dass die Behauptung Gooch's und Austin's, bei Abwesenheit von

Ammonsalzen richtige Resultate zu erhalten, zutrifft. Bezüglich des Einflusses geringer Ammonsalzmengen finden genannte Autoren, dass solche keine nachteilige Wirkung auf die Resultate auszuüben vermögen. Wie aus den Versuchen Nr. 27 und Nr. 28 hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Zu denselben Resultaten gelangte bereits C. Wittmann[1]) gelegentlich der Untersuchung eines analogen Falles.

Bei Gegenwart grösserer Ammonsalzmengen schlagen Gooch und Austin vor, behufs Verminderung des Ammonsalzgehaltes den zuerst erhaltenen Niederschlag in wenig Salzsäure zu lösen und durch Zusatz von Ammoniak wiederzufällen. Wie aus den Versuchen Nr. 29 bis Nr. 32, bei welchen dieses Verfahren zur Anwendung gelangte, hervorgeht, ist der gewünschte Erfolg nur bei Anwesenheit kleiner Ammonsalzmengen erzielt. Im entgegengesetzten Falle werden auch hier beträchtlich niedrigere Resultate erhalten.

Arbeitsweise: Die abgewogene Phosphatlösung vom Index 0.9965 wurde bezüglich der Ammonsalze einfach- bezw. dreifach-normal gemacht, mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 100 cc gebracht und wie bei den vorhergehenden Versuchen mit Magnesiamischung und Ammoniak versetzt. Nach dem Absitzen der Niederschläge wurden nach den Angaben Gooch's und Austin's die überstehenden Mutterlaugen dekantiert, das abgeschiedene Magnesiumammoniumphosphat in wenig Salzsäure aufgelöst, mit Wasser auf ein Volumen von 100 cc aufgefüllt und neuerdings mit Ammoniak gefällt. Die nunmehr entstandenen Phosphatniederschläge wurden alsdann nach dem Auswaschen mit Normalammoniak bei 100°—110° getrocknet, durch Glühen in Pyrophosphat übergeführt und gewogen. In allen Fällen erhielt ich klare Filtrate und nahezu auch klare Waschwässer.

---

[1]) l. c.

№	NH_4 Cl-Conzentration	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
		gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i—1 gr	
29	1 f. normal	10.4114	9.9832	0.3688	0.3708	— 0.4 mgr
30	1 f. normal	10.3753	9.9485	0.3672	0.3704	— 0.8 mgr
31	3 f. normal	10.4275	9.9986	0.3688	0.3702	— 1.0 mgr
32	3 f. normal	10.3986	9.9707	0.3675	0.3699	— 1.3 mgr

II. Fällungen nach Järvinen.

Das Verfahren nach Järvinen unterscheidet sich, wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, prinzipiell von allen übrigen in Gebrauch befindlichen Phosphorsäurefällungsmethoden dadurch, dass die phosphathaltige Lösung zur Magnesiumsalzlösung gegeben wird und nicht umgekehrt. Das Phosphat kommt also mit einem Überschuss von Magnesiumsalz in Reaktion, und da bei der Fällung kein oder nur ein äusserst geringer Überschuss von Ammonsalzen vorhanden ist, so vollzieht sich dieselbe nach der zweiten These Neubauers [1]). Järvinen macht bezüglich seiner Arbeitsweise folgende Angaben [2]):

„Man macht die Phosphorsäure enthaltende Lösung schwach ammoniakalisch, sodass dieselbe eben deutlich nach Ammoniak riecht. Lakmoid kann beim Neutralisieren zu Hilfe genommen werden. Bei einer Phosphorsäuremenge von 0,2 gr auf 100 ccm schadet ein Überschuss von 2 ccm 2.5prozentigen Ammoniaks nicht. Die neutralisierte Lösung lässt man langsam unter Umrühren in ein Glas fliessen, welches eine vollkommen neutrale Mischung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid enthält. Für je 0,1 gr $P_2 O_5$ braucht man

[1]) l. c.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 43., 280 (1904).

10 ccm einer Mischung von 102 gr Magnesiumchlorid und 53 gr Ammonchlorid auf einen Liter, d. h. eine $^1/_{10}$ Normallösung [1]) von beiden. Der Niederschlag scheidet sich langsam und grobkrystallinisch aus und nimmt das freie Ammoniak der Lösung auf, so dass dieselbe nach dem Ausfällen nicht mehr nach Ammoniak riecht. Sollte dies doch der Fall sein, so war die ursprüngliche Lösung zu stark ammoniakalisch und es ist zu befürchten, dass der Niederschlag Trimagnesiumphosphat enthält. Meine Versuche haben in der Tat gezeigt, dass die Resultate unter solchen Umständen zu hoch ausfallen. Die Ausfällung geschieht dann, indem man im Anfange sehr langsam unter Umrühren schwaches, ungefähr 0,5 %iges Ammoniak hinzusetzt bis die Lösung stark nach Ammoniak riecht und zuletzt $^1/_3$ des Gesamtvolumens 10 %iges Ammoniak hinzusetzt. Man lässt nun zwei Stunden stehen und filtriert."

Nach den von ihm veröffentlichten Analysenresultaten ist die Gegenwart von Ammonsalzen, wie sie bei den übrigen Methoden allgemein erkennbar ist, ohne Einfluss.

Diese Angaben benützte ich und führte eine Reihe von Phosphorsäurebestimmungen bei Abwesenheit sowie bei Gegenwart von Ammoniumsalzen aus.

I. Bei Abwesenheit von Ammonsalzen.

Arbeitsweise: Die abgewogene Natriumphosphatlösung (Lösung II) wurde ganz nach den Vorschriften Järvinens ammoniakalisch gemacht und unter beständigem Umrühren tropfenweise zur berechneten Menge der von ihm vorgeschlagenen, ammoniakfreien Magnesiamischung zugesetzt. Es bildete sich ein grobkörniger Niederschlag und der Ammoniakgeruch der Flüssigkeit verschwand. Alsdann liess ich äusserst langsam aus einer Bürette 0.5 %iges Ammoniak so lange zufliessen, bis die Flüssigkeit stark nach Ammoniak roch und fügte schliesslich

[1]) Vergleiche pag. 13 unter: V. Järvinen.

noch $^1/_3$ des Gesamtvolumens $10^0/_0$iges Ammoniak hinzu, was das Auftreten einer voluminösen, wolkigen Ausscheidung zur Folge hatte. Nach 2 Stunden langem Stehen wurde filtriert und, da Järvinen diesbezüglich keine besonderen Vorschriften gibt, wie gewohnt, mit Normalammoniak vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Filtrate blieben klar, ebenso auch die Waschwässer.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
33	10.4346	10.0030	0.4928	0.4943	+ 123.1 mgr
34	10.4314	10.0023	0.5241	0.5259	+ 154.7 mgr

Die Resultate sind um $30^0/_0$—$40^0/_0$ zu hoch. Dies findet seine Erklärung darin, dass der nachträgliche Zusatz des $10^0/_0$igen Ammoniaks die im Überschuss vorhandene und, wie aus der Tabelle page 19 hervorgeht, äusserst labile Magnesiamischung unter Abscheidung von Magnesiumhydroxyd zersetzte, so dass dem geglühten Niederschlag reichliche Mengen von Magnesiumoxyd beigemengt sind. Dass die Resultate auch unter sich stark differieren, hängt damit zusammen, dass es unter den gegebenen Bedingungen nicht leicht ist, den Zeitpunkt zu fixieren, bei welchem eben gerade, wie es Järvinen verlangt, deutlicher Ammoniakgeruch auftritt. Man kann z. B. mit dem von ihm empfohlenen schwachen Ammoniak ($0.5^0/_0$) einen Zusatz von 10 cc—20 cc, aber auch von 30 cc—40 cc machen, ohne eine merkliche Verstärkung des Ammoniakgeruches wahrzunehmen. Da aber die Menge des von Järvinen vorgeschriebenen, nachträglich zuzusetzenden starken ($10^0/_0$igen) Ammoniaks $^1/_3$ des Gesamtvolumens betragen soll, also auch je nach der Grösse des letzteren verschieden sein muss, und da es ferner mit Rücksicht auf die Labilität seiner Magnesia-

mischung zu vermeiden ist, grössere Mengen stärkeren Ammoniaks anzuwenden, so folgt daraus, dass ein Interesse besteht, jeder Vergrösserung des ursprünglichen Gesamtvolumens entgegenzuwirken. Hiezu bedarf man aber genauerer Angaben über den Zusatz des 0.5%igen Ammoniaks als sie Järvinen gibt. Denn durch Verweisung auf den individuell so verschiedenen Geruchsinn wird nach meiner Erfahrung, zumal bei solch' minimaler Reagentienstärke, nie vermieden werden können, dass verschieden grosse Mengen von Ammoniak in Anwendung gelangen, die dann jeweils grössere oder geringere Magnesiumhydroxydabscheidung bewirken, wodurch dann Differenzen in den Resultaten sich erklären lassen, wie sie oben bei den Versuchen Nr. 33 und Nr. 34 auftraten.

Aus all' dem folgt nun, dass die unzureichenden Angaben Järvinens bezüglich der Begrenzung des ersten Ammoniakzusatzes so vervollständigt werden müssen, dass die davon abhängige Menge des zweiten Ammoniakzusatzes keine Zersetzung der angewandten Magnesiamischung bewirken kann. Hiezu stellte ich einige qualitative Vorversuche an, die zu dem Resultate führten, dass für die von Järvinen gewählten Volumina und Konzentrationen der Phosphatlösung und Magnesiamischung zur nachträglichen Ausfällung mit 0.5%igem Ammoniak nur 15 ccm—18 ccm verwendet werden dürfen, widrigenfalls die Menge des nachträglich noch zuzusetzenden 10%igen Ammoniaks zu gross wird und Magnesiumhydroxydabscheidung eintritt.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse führte ich nun die beiden folgenden Versuche aus. Um mich den Järvinen'schen Arbeitsbedingungen möglichst vollständig anzupassen, benützte ich zu denselben ebenfalls eine Diammoniumhydrophosphatlösung, hergestellt durch Zusatz der berechneten Menge (6.6 ccm) Normalammoniak zu 10 ccm der auf Seite 9 erwähnten Phosphorsäurelösung.

Arbeitsweise: Die Diammoniumphosphatlösung wurde nach den Angaben Järvinens schwach ammonia-

kalisch gemacht und derart mit Wasser verdünnt, dass 100 ccm der Flüssigkeit, wie verlangt, 0.1 gr $P_2 O_5$ enthielten. Die so erhaltene ammoniakalische Lösung liess ich sodann ganz langsam unter beständigem Umrühren zur vorgeschriebenen Menge Magnesiamischung zutropfen. Es schied sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der das freie Ammoniak der Lösung aufnahm, so dass dieselbe nach der Ausfällung nicht mehr nach Ammoniak roch; sodann setzte ich 18 ccm 0.5%iges Ammoniak zu und schliesslich 1/3 des Gesamtvolumens 10%iges Ammoniak. Nun liess ich 2 Stunden stehen, filtrierte, wusch mit Normalammoniak vollständig aus, trocknete, glühte in gewohnter Weise und wog das so erhaltene Magnesiumpyrophosphat.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3694 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i. l gr	
35	10.1436	9.9868	0.3700	0.3705	+ 1.1 mgr
36	10.1380	9.9837	0.3694	0.3705	+ 1.1 mgr

Daraus folgt, dass nach Järvinens Verfahren annähernd richtige Resultate erzielt werden könnten, wenn der Autor es nicht unterlassen hätte, seine Angaben bezüglich der Menge des bei der Ausfällung zuzusetzenden 0.5%igen Ammoniaks präciser zu fassen. Der Umstand, dass die Pyrophosphatgewichte den Normalwert etwas übersteigen, dürfte in der verhältnismässig hohen Magnesiumkonzentration der Järvinen'schen Magnesiamischung und dadurch bedingte Triphosphatbildung seine Erklärung finden.

Anderweitige Erfahrungen lehrten mich, dass der nachträgliche Zusatz von starkem Ammoniak, wie er nach den Angaben der meisten Autoren üblich ist, ohne Schaden unterbleiben kann. Für den vorliegenden Fall

wäre von einer derartigen Abänderung zu erwarten, dass die störende Beschränkung bezüglich des bei der Fällung zuzusetzenden 0.5%igen Ammoniaks in Wegfall kommen könnte. Um mich darüber zu vergewissern, führte ich folgende Versuche aus:

Arbeitsweise: Das Verfahren war das gleiche wie bei den Versuchen Nr. 35 und Nr. 36, nur wurde der Zusatz des konzentrierten Ammoniaks [1]) unterlassen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3694 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
37	10.1548	9.9980	0.3701	0.3702	+ 0.8 mgr
38	10.1482	9.9915	0.3696	0.3699	+ 0.5 mgr

Meine Vermutung, dass der nachträgliche Zusatz von starkem Ammoniak überflüssig sei, hat sich demnach bestätigt.

Da ein nachträglicher Zusatz von starkem (10%igen) Ammoniak nach den Versuchen Nr. 35 und Nr. 36 nur bei vorhergegangener Anwendung eines ganz bestimmten Volumen schwachen (0.5%igen) Ammoniaks ohne Schaden für die Resultate gemacht werden kann — eine Abhängigkeit, der in der Praxis im allgemeinen wohl kaum Rechnung getragen werden kann —, so verzichtete ich bei den beiden folgenden Versuchen [2]) auf die Anwendung

[1]) Zur Kontrolle wurde dasselbe den Filtraten zugefügt. Wie zu erwarten war, blieben diese klar. Selbst nach stundenlangem Stehen trat keinerlei Trübung auf.

[2]) Die systematische Durchführung hätte zwar erfordert, dass die beiden Versuche zunächst mit Diammoniumhydrophosphat ausgeführt worden wären. Da jedoch die Versuche Nr. 37 und Nr. 38 zeigen, dass sowohl bei dem Minimum vom schwachen (0.5%igen) Ammoniak, wie auch bei Anwendung verhältnismässig grosser Mengen 10%igen NH_3 ein nachteiliger Einfluss auf die Resultate nicht eintritt, so konnte ich von der experimentellen Bestätigung dieses Falles absehen.

von starkem (10%igen) Ammoniak überhaupt und erhöhte den Zusatz des 0.5%igen auf das Doppelte.

Arbeitsweise: Die abgewogene Menge meiner nahezu normalen Dinatriumphosphatlösung (Lösung II) wurde genau nach Järvinens Angaben behandelt, nur dass 0.5%iges Ammoniak im Überschuss (25 ccm Überschuss) zugesetzt wurde und das 10%ige in Wegfall kam. Ich erhielt klare Filtrate und klare Waschwässer. Letztere blieben jedoch nicht klar, sondern trübten sich schon nach wenigen Minuten und setzten mit der Zeit Flocken ab. Da diese Erscheinung bei den bisherigen Fällungen in Diammoniumhydrophosphatlösung nicht zu Tage trat, lässt sich erkennen, dass die NH_4-Jonen, wenn auch in sehr geringer Anzahl in jenen Lösungen enthalten, trotzdem schon ihren Einfluss geltend machten und durch Bildung löslicher Doppelsalze eine Abscheidung von Magnesiumhydroxyd in den Waschwässern verhinderten.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2P_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i. = 1 gr.	
39	10.4100	9.9818	0.3698	0.3718	+ 0.6 mgr
40	10.4309	10.0018	0.3702	0 3715	+ 0.3 mgr

Ändert man also die Methode nun dahin ab, dass man nach der Ausfällung mit 0.5%igem Ammoniak anstatt des 10%igen vom ersteren einen Überschuss von 20 ccm—30 ccm zusetzt, im übrigen aber die Järvinen'schen Angaben beibehält, so bekommt man wie vorstehende Versuche zeigen, nahezu richtige Resultate und zwar sowohl bei den Fällungen in Natrium- als auch Ammoniumphosphatlösungen. Allerdings hat man anscheinend stets bei dieser Art der Phosphorsäurebestimmung mit einem grösseren oder geringeren Plusfehler zu rechnen.

2. Bei Gegenwart von Ammonsalzen.

Sämtliche Versuche führte ich aus bei dreifachnormalem Chlorammoniumgehalt und zwar einerseits unter Anwendung von Dinatrium-, andererseits von Diammoniumhydrophosphatlösungen.

Arbeitsweise: Die abgewogene Phosphatlösung[1]) wurde jeweils bezüglich der Ammonsalze dreifach normal gemacht, d. i. mit 3×5.35 gr Chlorammonium versetzt, das Ganze mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und alsdann die Fällung genau nach den Vorschriften Järvinens ausgeführt, ohne dass die von mir bezüglich des Ammoniakzusatzes bei Abwesenheit von Ammonsalzen vorgeschlagene Abänderung in Anwendung gelangte, da ja im vorliegenden Fall die Gegenwart des Chlorammoniums eine Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd hintanhält.

№	Phosphat-, bezw. Phosphorsäurelösung			$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr bez. 0.3697 gr
	Art der Lösung	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 cc Normallösg. i=1 (gr)	
41	Normal-Dinatrium-orthophosphatlösg.	10.4110	9.9822	0.3684	0.3704	— 0.8 mgr
42	Normal-Dinatrium-orthophosphatlösg.	10.4403	10.0112	0.3697	0.3706	— 0.6 mgr
43	Normal-Phosphorsäurelösung	10.1244	9.9680	0.3652	0.3664	— 3.0 mgr
44	Normal-Phosphorsäurelösung	10.1381	9.9810	0.3663	0.3670	— 2.4 mgr

Ich erhielt in allen Fällen klare Filtrate sowie Nachfällungen in den Waschwässern. Ein Vergleich der Pyrophosphatgewichte zeigt dagegen beträchtliche Unterschiede. Bei Anwendung von Dinatriumhydrophosphat erhält man nahezu richtige Resultate, womit Järvinens Behauptung sich bestätigt, dass die Ammon-

[1]) Die Ammonphosphatlösung wurde analog den Versuchen Nr. 35—Nr. 38 hergestellt.

salze bei der von ihm angegebenen Fällungsmethode die Resultate durch ihre Gegenwart nicht nachteilig beeinflussen. Offenbar kompensieren sich hier zwei Tendenzen, nämlich eine zur Triphosphat- und eine zur Monophosphatbildung führende, von denen die erste auf die Resultate im Sinne einer Erhöhung, die zweite im Sinne einer Erniedrigung einwirkt.

Bei den Fällungen des Diammoniumhydrophosphates dagegen gelangte ich trotz peinlichster Beobachtung aller Vorschriften nicht zu normalen Resultaten. Offenbar findet diese Erscheinung ihre Erklärung in der Anwesenheit der NH_4-Jonen im Phosphatmolekül.

Der Unterschied ist hinreichend deutlich, um die Behauptung Järvinens zu widerlegen, dass bei dieser Fällung lediglich das Anion beteiligt sei.

III. Fällungen unter Anwendung höherer Temperaturen.

Wie bereits bemerkt, treten bei der Ausführung von Phosphorsäurebestimmungen, namentlich in Gegenwart von Ammoniaksalzen, die ja wohl in den meisten Fällen nicht auszuschliessen sind, Unregelmässigkeiten ein, die mehr oder weniger beträchtliche Verringerungen der Pyrophosphatgewichte zur Folge haben. Besonders in neuerer Zeit wurde versucht, diese Unregelmässigkeiten und Ungenauigkeiten durch Anwendung höherer Temperaturen zu beseitigen. Gibbs[1]) und K. K. Järvinen[2]) haben dies bereits für die Magnesiabestimmungen vorgeschlagen, für die Phosphorsäurebestimmungen liegen Arbeiten vor von G. Jörgensen[3]) u. B. Schmitz[4]), und auch Järvinen hat seine, ursprünglich für Magnesiabestimmungen gemachten Angaben auf Phosphorsäurebestimmungen[5]) übertragen. Ein Hauptvorteil der

[1]) Amer. Journ. Sciene. [Sill] [3] **5.**, 114.
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. **44.**, 333—342; (1905).
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. **45.**, 273—315; (1906).
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. **45.**, 512—522; (1906).
[5]) l. c.

Fällungen in der Hitze wäre darin zu erblicken, dass die Gegenwart von grösseren Chlorammoniummengen keinen nachteiligen Einfluss auf die Resultate auszuüben vermag. In der Absicht, die Angaben genannter Autoren auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen, habe ich eine umfangreichere Untersuchung über den Einfluss höherer Temperaturen bei Gegenwart wechselnder Chlorammoniummengen ausgeführt, um auf diese Weise die Grundlage zur Beurteilung der Brauchbarkeit des empfohlenen Verfahrens zu gewinnen. Bei allen Fällungen war

Konstant:

1) Das Volumen der Lösung (100 ccm).
2) Der Gehalt der Lösung in Bezug auf Phosphorsäure ($\frac{\text{norm.}}{10}$).
3) Die Zusammensetzung der Magnesiamischung nach dem Normalsystem (Mischungsgsverhältnis 1:2:2).
4) Das Volumen der zugesetzten Magnesiamischung (12 ccm) und die Anwendungsweise derselben (tropfenweise, ungefähr ein bis zwei Tropfen pro Sekunde).
5) Die Behandlungsweise der Niederschläge.
6) Filtriert wurde stets nach erfolgter Abkühlung auf Zimmertemperatur.

Veränderlich:

1) Die Anfangstemperatur beim Fällen.
2) Der Ammonsalzgehalt.

A. Fällungen aus ammonsalzfreien Lösungen.

Arbeitsweise: Die abgewogene Na_2HPO_4-Lösung wurde jedesmal mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt. Sodann liess ich unter kräftigem Umrühren die Magnesiamischung zu der heissen Lösung tropfenweise fliessen, setzte das Rühren kurze Zeit noch fort, liess abkühlen auf Zimmertemperatur, filtrierte, wusch mit Normalammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, trocknete bei 100°—110°, glühte im elektrischen Ofen bis zur Gewichtskonstanz und wog.

I. Fällungen bei 40°.[1])

Die Fällung setzte sofort ein und es entstand ein flockiger Niederschlag, der alsbald krystallinisch wurde. Nachdem der Fällungsvorgang beendet war, setzte sich eine reichliche, feinkörnige Masse ab. Weiterhin verfahren, wie oben angegeben, erhielt ich Filtrate, die Stunden lang klar blieben, schliesslich aber geringe Trübungen zeigten. Die Waschwässer trübten sich nicht.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
45	10.3121	9.8880	0.3659	0.3703	— 0.9 mgr
46	10.4013	9.9735	0.3697	0.3708	— 0.4 mgr
47	10.4040	9.9760	0.3697	0.3709	— 0.3 mgr

II. Fällungen bei 60°.[2])

Der Niederschlag entstand zögernd, in flockiger Form, behielt diese der Hauptmenge nach während der ganzen Fällungsoperation bei, setzte sich dann teilweise körnig-krystallinisch teilweise flockig ab, wurde aber, bis die Temperatur auf die der Umgebung zurückgegangen war, vollständig krystallinisch. Die Waschwässer blieben klar, die Filtrate jedoch trübten sich nach mehrstündigem Stehen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
48	10.4288	9.9999	0.3679	0.3681	— 3.1 mgr
49	10.4340	10.0050	0.3683	0.3683	— 2.9 mgr
50	10.4126	9.9844	0.3676	0.3684	— 2.8 mgr

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 38°.
[2]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 52°.

III. Fällungen bei 80°.[1])

Der Niederschlag bildete sich langsam und zunächst spärlich. Erst nachdem ich ungefähr die Hälfte des Fällungsmittels zugesetzt hatte, trat er in Form einer voluminösen, wolkigen Masse reichlicher auf. Nach beendetem Zusatz der Magnesiamischung war er noch nicht vollständig abgeschieden; denn erst eine Viertelstunde darnach rief erneuter Zusatz von Magnesiamixtur kein weiteres Ausfallen mehr hervor. Er setzte sich als wolkige Masse ab, hatte nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur immer noch die gleiche Beschaffenheit und war in diesem Zustande nicht filtrierbar, sondern ging teilweise durchs Filter und schied sich im Trichterhals und in der Vorlage ab. Erst nach circa 7 Stunden war er vollständig in die körnig-krystallinische Modifikation übergegangen. Das Korn war äusserst fein. Nun erst filtrierbar wurde filtriert, ausgewaschen mit Normalammoniak bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaktion, bei 100°—110° getrocknet, im elektrischen Ofen zur Konstanz geglüht und gewogen. Die Filtrate zeigten nach langem Stehen nur geringe Trübungen, die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
51	10.3740	9.9474	0.3679	0.3701	— 1.1 mgr
52	10.4218	9.9930	0.3692	0.3697	— 1.5 mgr
53	10.3896	9.9610	0.3682	0.3698	— 1.4 mgr

IV. Fällungen bei Siedetemperatur.[2])

Zu Anfang des Fällungsvorganges bildete sich nahezu gar kein Niederschlag. Erst nach reichlicherem Zusatz der Magnesiamischung trat er deutlich auf, so

[1]) Temperatur nach dem Zusatz der Magnesiamixtur 65°.

[2]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 75°.

dass man nach vollendeter Zugabe des Fällungsreagens ungefähr die Hauptmenge des Niederschlages in ausgesprochen-flockigem Zustande vor sich hatte. Nach $1^1/_4$ stündigem Stehen schien die Fällung vollständig und erst nach 24 Stunden war die amorphe Modifikation in die krystallinische übergegangen. Das Korn war sehr fein. Die Waschwässer blieben klar, die Filtrate zeigten nach mehreren Stunden geringe Trübungen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0,3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
54	10.2570	9.8350	0.3640	0.3703	— 0.9 mgr
55	10.3842	9.9570	0.3680	0.3698	— 1.4 mgr
56	10.4218	9.9930	0.3695	0.3700	— 1.2 mgr

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor:

1. Die Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamischung bei Abwesenheit von Ammonsalzen wird mit steigender Temperatur verzögert.

2. Die Umwandlung der amorphen Modifikation in die körnig-krystallinische erfährt durch Temperaturerhöhung successive eine Verlangsamung. [1])

3. Die Niederschläge sind durchwegs sehr feinkörnig.

4. Die Pyrophosphatgewichte weichen bei 40° wenig ab von denen, welche bei Zimmertemperatur erhalten wurden, bei 60° fallen sie um mehr als 2 mgr, bei 80° und Siedetemperatur steigen sie dagegen wieder an, ohne jedoch den Normalwert zu erreichen.

[1]) Während bei 40° der Übergang in die krystallinisch-körnige Form noch im Laufe der Fällungsoperation, also innerhalb weniger Minuten, sich vollzieht, bedarf die Herbeiführung desselben Zustandes z. B. bei 80° 7 Stunden und bei Siedetemperatur 24 Stunden und darüber.

B. Fällungen aus ammonsalzhaltigen Lösungen.

Arbeitsweise: Es wurde jeweils die bestimmte Menge und zwar das $^1/_{10}$ Normal-Gewicht des Chlorammoniums (= 5.35 gr) bezw. ein Vielfaches desselben abgewogen, in wenig Wasser gelöst, vermengt mit der gewogenen Dinatriumphosphatlösung, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, auf die jeweils angegebene Temperatur erhitzt und dann weiterhin genau so verfahren wie bei den Versuchen in der Wärme ohne Chlorammoniumzusatz.

I. Aus einfach-normaler Chlorammoniumlösung.

1. Fällungen bei 40°.[1])

Die Fällung setzte unter Bildung eines krystallinischen Niederschlages, der sich rasch zu Boden setzte, sofort ein. Das Korn war grob, bedeutend gröber als bei Abwesenheit von Chlorammonium. Ein anfänglich-flockiges Ausfallen der Niederschläge war kaum zu beobachten. Die Filtrate blieben lange Zeit klar, mit Magnesiamischung im grossen Überschuss versetzt und der Federfahne gerieben, ergaben sie über Nacht Nachfällungen. Die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2\ P_2\ O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
57	10.3656	9.9394	0.3622	0.3646	— 6.6 mgr	1.0
58	10.3726	9.9456	0.3628	0.3650	— 6.2 mgr	0.7
59	10.3122	9.8880	0.3632	0.3675	— 3.7 mgr	0.9

2. Fällungen bei 60°.[2])

Der Niederschlag begann sogleich sich abzuscheiden. Er war zwar zunächst flockig, ging aber sofort

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 37°.
[2]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 52°.

in den krystallinischen Zustand über und setzte sich als grobkörnige Masse ab, jedoch war das Korn merklich kleiner als bei den Versuchen Nr. 57 bis Nr. 59 incl. Die Filtrate, behandelt wie im Vorhergehenden angegeben, zeigten Nachfällungen. Die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
60	10.3795	9.9529	0.3645	0.3665	— 4.7 mgr	0.8
61	10.4028	9.9750	0.3664	0.3675	— 3.7 mgr	0.5
62	10.3965	9.9690	0.3619	0.3632	— 8.0 mgr	1.0

3. Fällungen bei 80°.[1])

Der Niederschlag entstand allmählich und deutlich flockig, blieb flockig nahezu bis gegen das Ende der Fällungsoperation, setzte sich aber in krystallinischer Form und mit noch feinerem Korn als bei den Versuchen Nr. 60 bis Nr. 62 ab. Die Fällung war nach Zusatz der Magnesiamischung noch nicht vollstädig, aber schon nach wenigen Sekunden konnte ich auf weitere Zugabe von Magnesiamischung hin keine Abscheidung von Niederschlag mehr wahrnehmen. In den Filtraten hatte ich wiederum Nachfällungen, jedoch waren dieselben sehr gering. Die Waschwässer trübten sich nicht.

№	h osphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. 1—1 gr		
63	10.3577	9.9316	0.3642	0.3669	— 4.3 mgr	0.2
64	10.3847	9.9577	0 3668	0.3685	— 2.7 mgr	—
65	10.3625	9.9364	0.3665	0.3691	— 2.1 mgr	0.4

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 67°.

4. Fällungen bei Siedetemperatur.[1])

Langsam und spärlich setzte die Abscheidung des Niederschlages ein, mehrte sich aber, nachdem eine grosse Menge Magnesiamischung zugegeben war. Der Niederschlag hatte deutlich-flockige Form, setzte sich im flockigen Zustande und zwar sofort ab, verharrte geraume Zeit in demselben, war aber, bis die Temperatur auf die der Umgebung zurückgegangen, vollständig krystallinisch geworden. Bezüglich Korngrösse, Filtrate und Waschwässer ergaben sich die gleichen Erscheinungen wie bei den Versuchen unter 80°. Auch hier bildete sich nach vollendeter Zugabe der Magnesiamischung auf weiteren Zusatz noch Niederschlag, nach 1–2 Minuten aber nicht mehr.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
66	10.4043	9.9956	0.3668	0.3672	— 4.0 mgr	0.4
67	10.4609	10.0303	0.3692	0.3686	— 2.6 mgr	0.1
68	10.2700	9.8476	0.3602	0.3660	— 4.2 mgr	0.8

Bei den Fällungen der Phosphorsäure aus Lösungen, die bezüglich des Chlorammoniumgehaltes einfach-normal waren, ergab sich also folgendes:

1) Die Niederschläge entstehen rascher als bei Abwesenheit von Chlorammonium. Während ich bei den Fällungen aus ammonsalzfreien Lösungen bei 80° erst nach $^1/_4$stündigem und bei Siedetemperatur erst nach $1^1/_4$ stündigem Stehen auf erneuten Zusatz von Magnesiamischung keine weitere Bildung von Niederschlag beobachten konnte, war dies hier bei 80° schon nach wenigen Sekunden und bei Siedetemperatur schon nach wenigen Minuten der Fall. Die Fällungen gestalteten sich jedoch unvollständiger, wie die Nachfällungen zeigen.

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 74°.

2) Die Niederschläge werden rascher krystallinisch. Bei den Versuchen in ammonsalzfreien Lösungen konnte ich schon bei 40° und 60°, wie früher angegeben, ein flockiges Stadium des Niederschlages beobachten, hier waren bei denselben Temperaturen die Niederschläge sofort krystallinisch. Erst bei den hohen Temperaturen von 80° und Siedehitze trat anfangs die amorphe Modifikation auf, hielt aber nicht wie bei den Versuchen Nr. 51 bis Nr. 56 7 und 24 Stunden, sondern bei 80° nur wenige Minuten und bei Siedetemperatur nur zwei Stunden an.

3) Die Pyrophosphatgewichte sind durchweg stark heruntergedrückt, am günstigsten gestalten sie sich noch, wie aus den Tabellen ersichtlich, bei 80°. Aus diesen geht fernerhin noch hervor, dass dieselben unter solchen Fällungsbedingungen starken Schwanken unterliegen.

4) Der Ammonsalz-Gehalt bedingt in den Filtraten durchweg Nachfällungen, die bei 40° bis zu 1 mgr betragen, mit steigender Temperatur geringer werden, bei 80° ein Minimum erreichen, aber bei Siedetemperatur sich wieder erhöhen.

5) Das Korn der Niederschläge ist bei allen Versuchen grober als bei den Fällungen aus ammonsalzfreien Lösungen. Mit zunehmender Fällungstemperatur wird dasselbe jedoch kleiner, ohne aber den Feinheitsgrad wie bei den Fällungen ohne Chlorammoniumzusatz zu erreichen.

II. Aus zweifach-normaler Chlorammoniumlösung.

1. Fällungen bei 40°.[1])

Der Niederschlag trat sogleich in grosser Menge auf und wurde sofort krystallinisch. Nach vollendeter Zugabe der Magnesiamischung bemerkte ich auf erneuten Zusatz des Fällungsmittels keine weitere Bildung von Magnesiumammoniumphosphat mehr. Die Filtrate

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 38°.

behandelt wie früher, erhielt ich jedesmal in denselben Nachfällungen von ungefähr 3 mgr. Die Waschwässer waren und blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
69	10.4251	9.9963	0.3628	0.3632	— 8.0 mgr	3.0
70	10.3999	9.9722	0.3619	0.3641	— 7.1 mgr	2.6
71	10.3494	9.9236	0.3596	0.3626	— 8.6 mgr	2.8

2. Fällungen bei 60°. [1])

Die Fällungen verliefen analog denen bei 40°.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i 1 gr		
72	10.2567	9.8350	0.3610	0.3673	— 3.9 mgr	2.2
73	10.3365	9.9112	0.3639	0.3674	— 3.8 mgr	3.2
74	10.3482	9.9225	0.3649	0.3680	— 3.2 mgr	2.9

3. Fällungen bei 80°. [2])

Zu Beginn des Fällungsvorganges zeigte sich nahezu kein Niederschlag. Nach einigen Sekunden trat er auf, war vorübergehend flockig, um rasch eine krystallinische, feinkörnige Form anzunehmen. Erst zwei bis drei Minuten nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung rief neue Zugabe derselben keinen weiteren, wahrnehmbaren Niederschlag mehr hervor. Filtrate

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 51°.
[2]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 65°.

und Waschwässer verhielten sich wie im Vorhergehenden angegeben.

№	Phosphatlösung gr	Phosphatlösung ccm	$Mg_2 P_2 O_7$ gefunden gr	$Mg_2 P_2 O_7$ reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr	Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
75	10.3706	9.9442	0.3653	0.3676	— 3.6 mgr	2.2
76	10.5198	10.0873	0.3708	0.3678	— 3.4 mgr	3.0
77	10.3887	9 9616	0.3672	0.3688	— 2.4 mgr	2.0

4. Fällungen bei Siedetemperatur.[1])

Es währte noch länger als bei den Versuchen mit 80° Anfangstemperatur bis ein Niederschlag sich zeigte. Derselbe entstand deutlich flockig, wurde aber noch während der Fällungsoperation krystallinisch. Zwei bis drei Minuten nach Beendigung des Fällungsvorganges rief auch hier ein erneuter Zusatz von Magnesiamischung ein weiteres Ausfallen von Niederschlagnicht mehr hervor. Die Filtrate ergaben Nachfällungen von ungefähr 3 mgr, die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung gr	Phosphatlösung ccm	$Mg_2 P_2 O_7$ gefunden gr	$Mg_2 P_2 O_7$ reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr	Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
78	10.3138	9.8896	0.3611	0.3654	— 5.8 mgr	2.8
79	10.3686	9.9422	0.3647	0.3670	— 3.2 mgr	3.2
80	10.3869	9.9597	0.3652	0.3669	— 4.3 mgr	2.5

Aus den vorliegenden Versuchen über Phosphorsäurefällungen aus Lösungen, die bezüglich des Chlorammoniumgehaltes zweifach-normal waren, geht Folgendes hervor:

1) Bezüglich des Beginnes und der Vollständigkeit der Phosphatabscheidung gilt dasselbe, was bei den

[2]) Temperatur nach Zugabe der Magnesiamischung 76°.

Fällungen aus einfach-normaler Chlorammoniumlösung angegeben wurde.

2) Das Krystallinischwerden der Niederschläge geht noch viel rascher vor sich; denn selbst die bei 80° erhaltenen, welche bei den analogen Versuchen aus einfach-normaler Chlorammoniumlösung während des ganzen Fällungsvorganges, der ungefähr 4—5 Minuten dauerte, flockig blieben, wurden hier schon nach wenigen Sekunden krystallinisch, und bei den Versuchen in der Siedehitze währte diesmal der Übergang von der amorphen in die krystallinische Form nicht mehr zwei Stunden, sondern vollzog sich noch im Laufe der Fällungsoperation.

3) Die Pyrophosphatgewichte werden noch mehr erniedrigt, vor allem bei 40°, weniger bei 60°, wobei eine auffallende Erhöhung der Resultate von 40° bis 60° stattfindet, im Minimum bei 80° und stärker hinwiederum in der Siedehitze.

4) Die Resulte sind im Verhältnis zu den früher bei den Versuchen aus einfach-normalen Chlorammoniumlösungen erhaltenen viel stabiler.

5) Die nachträglich ausfallende Niederschlagsmenge erhöht sich.

6) Die Korngrösse ist ähnlich wie bei den Fällungen aus einfach-normalen Chlorammoniumlösungen.

III. Aus dreifach-normaler Chlorammoniumlösung.

1. Fällungen bei 40°. [1])

Mit Beginn der Fällungsoperation schied der Niederschlag sich sofort ab und zwar in krystallinischer Form, aber nur in geringer Menge. Bei zunehmender Abkühlung auf Zimmertemperatur mehrte er sich. Nach erfolgter Zugabe der Magnesiamischung konnte ich auf erneuten Zusatz hin eine weitere Bildung von Niederschlag nicht mehr wahrnehmen. In den Filtraten hatte ich Nachfällungen und zwar bei Versuch Nr. 81 eine

[1]) Temperatur nach erfolgter Zugabe der Magnesiamischung 37°.

solche von 9 mgr, bei Versuch Nr. 82 dagegen nur von 4 mgr. Die Waschwässer blieben in beiden Fällen klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz auf 10 cc Normallösg. i—1 gr		
81	10.4455	10.0159	0.3630	0.3626	— 8.6 mgr	8.9
82	10.4604	10.0302	0.3640	0.3631	— 8.1 mgr	4.0

2. Fällungen bei 60°. [1])

Es entstand allmählich und in geringer Menge ein krystallinischer, grobkörniger Niederschlag, der beim Erkalten sich mehrte. Im Übrigen waren die Erscheinungen die gleichen wie bei den Versuchen Nr. 81 und Nr. 82. Die Nachfällungen betrugen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ungefähr 8 mgr und 7 mgr.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i—1 gr		
83	10.4122	9.9840	0.3708	0.3716	+ 0.4 mgr	8.4
84	10.3360	9.9112	0.3683	0.3718	+ 0.6 mgr	7.1

3. Fällungen bei 80°. [2])

Der Niederschlag entstand noch langsamer und in noch geringerer Menge als bei den Versuchen Nr. 83 und Nr. 84; diesmal auch trotz der hohen Temperatur sofort krystallinisch. Erst nachdem die Temperatur be-

[1]) Temperatur nach erfolgter Zugabe der Magnesiamischung 53°.
[2]) Temperatur nach Zusatz der Magnesiamischung 63°.

deutend zurückgegangen war, trat er in grösserer Menge auf. In den Filtraten bekam ich Nachfällungen von ungefähr 4 mgr. Die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i—1 gr		
85	10.4986	10.0899	0.3743	0.3720	+ 0 8 mgr	3.8
86	10.3685	9.9422	0.3695	0.3719	+ 0.7 mgr	4.3

4. Fällungen bei Siedetemperatur. [1])

Die Erscheinungen waren annähernd die gleichen wie bei den Versuchen Nr. 85 und Nr. 86, nur dass die Niederschläge hier einige Sekunden sich flockig zeigten und die Nachfällungen etwas geringer sind.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i—1 gr		
87	10.4039	9.9758	0.3690	0.3701	— 1.1 mgr	2.8
88	10.4249	9.9960	0.3692	0.3696	— 1.6 mgr	3.1

Aus diesen Versuchen über Phosphorsäurefällungen aus Lösungen, die bezüglich des Chlorammoniumgehaltes dreifach-normal waren, geht folgendes hervor:

1) Hier äussert sich zum ersten Male der Einfluss des Chlorammoniums schon bei 40°, indem der Niederschlag zögernd und spärlich entsteht. Bei zunehmender Temperatur tritt diese Erscheinung noch auffallender zutage. Die Niederschläge entstehen sämtliche sofort

[1]) Temperatur nach Zusatz der Magnesiamischung 75°.

krystallinisch, nur bei den Fällungen aus siedend-heissen Lösungen bemerkt man während der ersten Sekunden flockige Beschaffenheit.

2) Bei den Pyrophosphatgewichten fällt hier noch mehr als bei den Fällungen aus Lösungen mit zweifach-normaler Chlorammoniumkonzentration die sprungweise Zunahme derselben mit der Temperaturänderung von 40° bis 60° auf. Sie beträgt ca. 9 mgr, hält bei 80° noch an, um bei Siedetemperatur wieder um etwa 2 mgr zu sinken. Die schon bei den Fällungen aus zweifach-normalen Chlorammoniumlösungen beobachtete Stabilität der Resultate findet sich auch hier und zwar in erhöhtem Masse. Die Maximaldifferenz bei je einem Versuchspaar beträgt nur gegen 0.5 mgr.

3) Die Nachfällungen sind bei niederer Temperatur hoch (ca. 8 mgr) und fallen mit steigender Temperatur auf ungefähr 3 mgr.

4) Die Korngrösse ist ähnlich wie bei den Fällungen aus einfach-normaler Chlorammoniumlösung.

IV. Aus vierfach-normaler Chlorammoniumlösung.

1. Fällungen bei 40°. [1])

Der Niederschlag entstand zögernd und in geringer Menge, mehrte sich im Laufe der Fällungsoperation nur wenig, nahm aber, während die Temperatur auf die der Umgebung (Zimmertemperatur) zurückging, bedeutend zu. Er war von Anfang an krystallinisch. In den Filtraten ergaben sich Nachfällungen von $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ mgr. Die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i. l gr		
89	10.4198	9.9912	0.3649	0.3654	— 5.8 mgr	4.5
90	10.3288	9.9040	0.3621	0.3657	— 5.5 mgr	3.4

[1]) Temperatur nach Zusatz der Magnesiamischung 37°.

2. Fällungen bei 60°. [1])

Die Erscheinungen waren die gleichen wie bei den Fällungen mit der Anfangstemperatur 40°, nur bekam ich hier bedeutend höhere Nachfällungen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg i=1 gr		
91	10.3662	9.9417	0.3660	0.3684	— 2.8 mgr	9.8
92	10.3349	9.9100	0.3644	0.3679	— 3.3 mgr	8.2

3. Fällungen bei 80°. [2])

Der Niederschlag entstand noch zögernder und in noch geringerer Menge als bisher. Er war sofort krystallinisch, mehrte sich während der Fällungsoperation noch weniger als bei den Versuchen mit 40° und 60° und nahm gleichfalls erst im Laufe der Abkühlung auf Zimmertemperatur bedeutend zu. Die Nachfällungen in den Filtraten waren von gleicher Höhe wie bei den Versuchen mit 60°. Die Waschwässer blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
93	10.3919	9.9632	0.3685	0.3700	— 1.2 mgr	9.5
94	10.4210	9.9924	0.3692	0.3697	— 1.5 mgr	8.4

4. Fällungen bei Siedetemperatur. [3])

Es dauerte ungefähr zwanzig bis dreissig Sekunden bis überhaupt ein Niederschlag sich zeigte. Im Übrigen

[1]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 52°.
[2]) Temperatur nach Zugabe der Magnesiamischung 67°.
[3]) Temperatur nach dem Zusatz der Magnesiamischung 72°.

traten die Erscheinungen analog mit den bei den Versuchen mit 80° als Fällungstemperatur gemachten auf. Selbst nur ein kurzes Flockigbleiben der Niederschläge war zum Unterschied von den gleichen Fällungen aus dreifach-normalen Chlorammoniumlösungen nicht mehr zu beobachten.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i—1 gr		
95	10.3883	9.9612	0.3661	0.3678	— 3.4 mgr	8.7
96	10.2121	9.7922	0.3600	0.3678	— 3.4 mgr	8.2

Bei den Fällungen von Phosphorsäure aus Lösungen, die bezüglich des Chlorammoniumgehaltes vierfach-normal waren, ergab sich Folgendes:

1) Der Einfluss des höheren Chlorammoniumgehaltes äussert sich in einer noch augenfälligeren Verzögerung der Fällung und Verringerung des anfangs sich ausscheidenden Niederschlages. Auch bei Siedetemperatur bemerkt man kein flockiges Zwischenstadium mehr.

2) Wie bereits bei zweifach- und dreifach-normaler Chlorammoniumkonzentration finden wir auch hier ein sprungweises Ansteigen der Pyrophosphatgewichte beim Übergang von 40° auf 60°, nur weniger auffallend wie bei den Fällungen aus dreifach-normalen Chlorammoniumlösungen. Bei 80° findet noch ein weiteres Ansteigen, bei Siedetemperatur dagegen ein Zurückgehen der Pyrophoshatgewichte statt.

3) Die Nachfällungen sind bei 60° bis Siedetemperatur im Gegensatz zu jenen bei den Fällungen aus dreifach-normalen Chlorammoniumlösungen unter sich ungefähr gleich gross, während bei den Versuchen aus genannter Chlorammoniumkonzentration ein Maximum

derselben bei 60° liegt und bei 80° und Siedehitze ein bedeutendes Zurückgehen bemerkbar ist. [1])

V. Aus fünffach-normaler Chlorammoniumlösung.

1. Fällungen bei 40°. [2])

Der Verlauf der Fällungen entsprach vollständig dem bei den Versuchen mit vierfach-normaler Chlorammoniumconzentration bei der gleichen Temperatur, nur die Nachfällungen in den Filtraten waren diesmal geringer.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
97	10.4903	10.0588	0.3652	0.3633	— 7.9 mgr	1.6
98	10.3211	9.8967	0.3590	0.3630	— 8.2 mgr	2.2

2. Fällungen bei 60°. [3])

Es ergaben sich in allem die gleichen Erscheinungen wie bei den eben angeführten Versuchen bei 40°.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
99	10.3039	9.8800	0.3620	0.3666	— 4.6 mgr	2.6
100	10.4200	9.9915	0.3664	0.3669	— 4.3 mgr	1.8

[1]) Für die Fällungen bei 40° lässt sich aus den vorliegenden Zahlen kein bestimmter Schluss ziehen, da einer der beiden Werte bei diesen Versuchen möglicherweise auf eine Zufälligkeit zurückzuführen sein dürfte.

[2]) Temperatur nach erfolgtem Zusatz der Magnesiamischung 38°.

[3]) Temperatur nach vollendeter Zugabe der Magnesiamischung 50°.

3. Fällungen bei 80°. [1])

Diese Versuche liessen mich dieselben Beobachtungen machen wie die Fällungen, welche ich unter den nämlichen Bedingungen aus vierfach-normalen Chlorammoniumlösungen vornahm.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
101	10.5034	10.0713	0.3713	0.3689	— 2.3 mgr	8.5
102	10.3415	9.9160	0.3653	0.3686	— 2.6 mgr	9.1

4. Fällungen bei Siedetemperatur. [2])

Die Erscheinungen waren analog jenen bei den gleichen Fällungen aus vierfach-normalen Chlorammoniumlösungen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	Nachfällungen mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr		
103	10.4113	9.9830	0.3642	0.3650	— 6.2 mgr	8.9
104	10.4252	9.9962	0.3644	0.3648	— 6.4 mgr	7.8

Bei den Phosphorsäurefällungen aus Lösungen von fünffach-normaler Chlorammoniumkonzentration ergab sich folgendes:

1) Die verzögernde Wirkung der Ammonsalze äussert sich noch deutlicher. Bei Siedetemperatur beginnt die Ausscheidung ebenfalls erst nach einiger Zeit.

[1]) Temperatur nach Zugabe der Magnesiamischung 67°.

[2]) Temperatur nach vollendeter Zugabe der Magnesia mischung 72°.

2) Bezüglich der Pyrophosphatgewichte bemerken wir gleichfalls das sprungweise Ansteigen zwischen 40° und 60°, eine weitere Erhöhung bei 80° und ein schliessliches Abfallen derselben bei Siedetemperatur.

3) Die Nachfällungen sind bis 60° verhältnismässig niedrig, oberhalb 60° nähern sie sich auch den früher erhaltenen Maximalwerten.

Übersicht über die auf 10 ccm Normallösung i=1 (=0.3712 gr $Mg_2 P_2 O_7$) reduzierten Pyrophosphatgewichte.

NH_4Cl-Konzentration	40°	60°	80°	Siedetemperatur
0	0.3703 0.3708 0.3709	0.3681 0.3683 0.3684	0.3701 0.3697 0.3698	0.3703 0.3698 0.3700
1 f. normal	0.3646 0.3650 0.3675	0.3665 0.3675 0.3632	0.3669 0.3685 0.3691	0.3672 0.3686 0.3660
2 f. normal	0.3632 0.3641 0.3626	0.3673 0.3674 0.3680	0.3676 0.3678 0.3688	0.3654 0.3670 0.3669
3 f. normal	0.3626 0.3631	0.3716 0.3718	0.3720 0.3719	0.3701 0.3696
4 f. normal	0.3654 0.3657	0.3684 0.3679	0.3700 0.3697	0.3678 0.3678
5 f. normal	0.3633 0.3630	0.3666 0.3669	0.3689 0.3686	0.3650 0.3648

Der Einfluss der Erwärmung tritt allein klar hervor bei den Fällen unter Ausschluss von Chlorammonium (Versuche Nr. 45 bis Nr. 56) und äussert sich in folgender Weise:

1) Bei zunehmender Temperatur verzögert sich der Beginn der Abscheidung des Niederschlages.

Bei Siedetemperatur erfolgt z. B. zunächst fast gar keine Ausscheidung. Sämtliche Niederschläge sind anfangs flockig und werden bei niederen Temperaturen rasch, bei höheren allmählich krystallinisch, bei Siedetemperatur z. B. erst nach ungefähr 24 Stunden.

2) Die Anwendung höherer Temperaturen wirkt durchwegs im Sinne einer Verringerung auf die Pyrophosphatgewichte ein.

Bei einer Fällungstemperatur von 40° ist die Differenz nur unbedeutend, bei 60° beträgt sie ungefähr 3 mgr als Maximalwert, um bei 80° und Siedetemperatur wieder auf 1 mgr—1,5 mgr zurückzugehen. Bemerkt sei noch, dass die unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche unter sich befriedigende Übereinstimmung zeigen.

3) Eigentliche Nachfällungen fehlen. Die Filtrate zeigen nur leichte Trübungen, die besonders minimal sind bei 80° und Siedetemperatur.

4) Die Korngrösse ist bei 40° ähnlich der bei den in der Kälte ausgeführten Fällungen und nimmt mit steigender Temperatur an Feinheit zu.

Bei Beurteilung des Verhaltens chlorammoniumhaltiger Phosphatlösungen gegenüber Magnesiamischung unter Anwendung höherer Fällungstemperaturen ist vor allem zu berücksichtigen, dass, wie schon früher erwähnt, der Clorammoniumgehalt **für sich allein bereits** eine Erniedrigung der Pyrophosphatgewichte bewirkt. Zieht man nun in Betracht, dass bei den Fällungen bei gewöhnlicher Temperatur (Zimmertemperatur) unter Variierung des Chlorammoniumgehaltes bei Anwendung von 10 ccm Normallösung eine Maximaldifferenz von ca. 5 mgr auftritt während bei den Fällungen, bei 40° sich

eine solche bis zu 8 mgr ergibt, so lässt sich daraus schliessen, dass der Einfluss einer Temperaturerhöhung unter solchen Umständen ebenfalls verringernd auf die Pyrophosphatgewichte einwirkt. Überraschend ist die Erscheinung, dass die Gewichte sämtlicher aus chlorammoniumhaltigen Lösungen gefällten Niederschläge beim Übergang von 40° nach 60° Fällungstemperatur ganz unvermittelt sich erhöhen. Der Sprung ist am auffallendsten bei Anwendung von dreifach-normaler Chlorammoniumkonzentration. Er beträgt hier 9 mgr und das hiebei erhaltene Pyrophosphatgewicht übertrifft sogar das der angewandten Phosphatlösung entsprechende Normalgewicht von 0.3710 gr. Beim Übergang von 60° auf 80° Fällungstemperatur tritt bei Anwendung ein- bis dreifach-normaler Chlorammoniumlösungen kein wesentlicher Unterschied bezüglich der erhaltenen Pyrophosphatgewichte auf, bei vier- und fünffacher Normalkonzentration dagegen eine Zunahme von ungefähr ein bis zwei Milligramm. Beim Übergang von 80° auf Siedetemperatur ist durchweg eine Verringerung der Pyrophosphatgewichte bemerkbar.

Auch bei Anwesenheit von Ammonsalzen bemerkt man den verzögernden Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Fällungen und zwar in verstärktem Maasse. Amorphe Ausscheidungen treten im Gegensatze zu den Fällungen aus ammonsalzfreien Lösungen nur bei Siedetemperatur und bei Gegenwart geringer Ammonsalzmengen ein. Aus ammonsalzreichen Lösungen (vier- bis fünffach-normal) fällt der Niederschlag überhaupt stets direkt krystallinisch.

Beim Arbeiten mit ammonsalzhaltigen Lösungen erhält man durchwegs Nachfällungen, die einen Betrag bis zu 10 Milligramm annehmen können.

Für den praktischen Fall kommt es in erster Linie darauf an, festzustellen, unter welchen Arbeitsbedingungen Resultate erhalten werden, die mit meinem Normalphosphatgewicht 0.3710 gr übereinstimmen oder sich

diesem nähern. Ein Blick auf die Tabelle pag. 52 zeigt, dass diese Bedingung am besten erfüllt wird:

1) Bei Fällungen aus dreifach-normaler Chlorammoniumkonzentration bei Siedetemperatur.[1])

2) Bei Fällungen aus vierfach-normalen Chlorammoniumlösungen bei 80°.

Würde man sich aber tatsächlich entschliessen, bei Phosphorsäurebestimmungen die eben genannten Bedingungen einzuhalten, so stünde der Anwendung eines solchen Verfahrens immer noch die Notwendigkeit entgegen, nicht unbeträchtliche Nachfällungen berücksichtigen zu müssen. Es ergibt sich demnach aus vorliegenden Untersuchungen, dass die Anwendung höherer Temperaturen bei Phosphorsäurebestimmungen gegenüber dem bisher üblich gewesenen Verfahren des Arbeitens in der Kälte irgendwelche Vorteile nicht bietet, und ich glaube daher, aussprechen zu dürfen, dass demselben irgendwelche praktische Bedeutung nicht zuerkannt werden kann. Der von den Befürwortern dieses Verfahrens hervorgehobene Vorzug, dass der nachteilige Einfluss der Ammonsalze bei Anwendung höherer Temperaturen sich nicht fühlbar mache, trifft, wie bemerkt, nur für ganz wenige Fälle zu und auch da nur mit Einschränkungen. Auf keinem Fall aber ist ihm die von den betreffenden Autoren zugesprochene, allgemeine Bedeutung zuzuerkennen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure nach B. Schmitz.

Von den auf die Anwendung höherer Temperaturen bei der Phosphorsäurefällung gegründeten Methoden gewinnt diejenige von B. Schmitz dadurch aktuelles Interesse, dass sie in einem viel benützten und weit verbreiteten Lehrbuch[2]) als einzige Methode empfohlen

[1]) Abgesehen von den Fällen, bei welchen die erhaltenen Pyrophosphatgewichte über dem Normalwert liegen (Versuche: Nr. 83—Nr. 86).

[2]) Treadwell, kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 6. Auflage **2**., 327 (1907).

wird, woraus zu schliessen ist, dass sie der Verfasser dieses Lehrbuches als die beste betrachtet.

Schmitz gebraucht ein schwach angesäuertes Magnesiagemisch (Siehe pag. 13) und als Kontrollmaterial Kaliummonophosphat mit einem theoretischen Gehalt von 52.14% P_2O_5. Über die Ausführung der Bestimmung sagt Schmitz wörtlich folgendes:[1])

„Bei Ausführung der Bestimmungen wurde das abgewogene Kaliummonophosphat in wenig Wasser gelöst, mit einem grossen Überschuss von angesäuertem Magnegiagemisch und einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Alsdann liess ich unter Umrühren mit der Wasserturbine $2^1/_2$%iges Ammoniak zufliessen bis der Niederschlag anfing, sich auszuscheiden, und regulierte alsdann den Ammoniakzufluss derart, dass in einer Minute ca. 4 Tropfen zuflossen. Entstand eine milchartige Trübung, so musste diese wieder in Salzsäure gelöst werden. Man muss sehr darauf achten, dass der zuerst entstehende Niederschlag krystallinisch ausfällt. Wenn sich dann eine grössere Menge Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden hat, kann man den Ammoniakzusatz mehr und mehr beschleunigen. Ein nachträgliches Erhitzen, nachdem sich bereits der Niederschlag abgeschieden hat, ist nicht vorteilhaft, weil sich sonst die Krystalle so fest an die Wände des Glases ansetzen, dass sie nachher mechanisch nicht mehr quantitativ zu entfernen sind. Sobald Phenolphtalëin schwach rot gefärbt wird oder die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht, stellt man das Rührwerk ab und lässt vollständig erkalten. Alsdann fügt man noch etwas (etwa $^1/_5$ des Flüssigkeitsvolumens) konzentriertes Ammoniak hinzu und kann dann nach zehn Minuten schon filtrieren. Nachdem vollständig mit $2^1/_2$%igem Ammoniak ausgewaschen wurde, bringt man den Niederschlag mit dem Filter noch feucht in den Platintiegel,

[1]) Zeitschrift f. anal. Chem. 45., 514 (1906).

trocknet über dem Bunsenbrenner mit ganz kleiner Flamme und verstärkt dieselbe nachher etwas, um das Filter zu waschen. Dann wird der Niederschlag sehr vorsichtig mit einem starken Platindraht zerdrückt und schliesslich auf dem Gebläse bis zum konstanten Gewicht geglüht. War die Abnahme nach 15 Minuten langem Glühen nicht grösser als 0.3 mgr, so wurde das Gewicht als konstant betrachtet.

Als Faktor für P_2O_5 aus $Mg_2P_2O_7$ wurde 0.637 572 angewandt."

Schmitz bemerkt hiezu noch, dass es ihm in den meisten Fällen gelang, richtige Resultate zu erhalten, sogar bei Anwendung sehr grosser Substanzmengen, jedoch müsse man dabei mit solch' peinlicher Vorsicht zu Werke gehen, dass dieses Verfahren kaum in der Praxis Anwendung finden wird. Die Resultate seien aber von so guter Übereinstimmung, dass es gerechtfertigt erscheint, dieses Verfahren mitzuteilen.

Nach den beigegebenen Beleganalysen ist das Verfahren tatsächlich empfehlenswert. Der Fehler beträgt im Maximum 0.14 %.

Der Umstand, dass der Autor selbst, wie eben mitgeteilt, der von ihm angegebenen Methode in Bezug auf ihre Anwendbarkeit in der Praxis keine Zukunft in Aussicht stellt, würde genügen, derselben keine weitere Beachtung zu schenken. Nun hat aber Treadwell (l. c.) die Schmitz'schen Angaben fast unverändert[1]) in sein Lehrbuch übernommen, woraus wohl geschlossen werden darf, dass er die praktische Verwendbarkeit des vom Autor selbst nicht gerade günstig beurteilten Verfahrens konstatierte.

---

[1]) Im wesentlichen hat er überhaupt nur für den Chlorammoniumzusatz präcisere Angaben gemacht. Es ist dies der einzige Unterschied, der zwischen Schmitz's Originalverfahren und Treadwell's Modifikation besteht und es war daher zu erwarten, dass die sowohl nach der einen wie nach der anderen Weise erhaltenen Resultate unter sich übereinstimmen. Tatsächlich haben zwei von mir nach Treadwell's Modifikation ausgeführte Fällungen zu niedrige Resultate ergeben.

Die von mir über den Einfluss der Anwendung höherer Temperaturen bei Phosphorsäurefällungen gemachten Erfahrungen lassen nicht erwarten, dass bei dem gänzlichen Mangel präciser Angaben nach dem Schmitz-Treadwell'schen Verfahren richtige Resultate erhalten werden können. Jedenfalls liegt das Bedürfnis vor, die Angaben der genannten Autoren zu kontrollieren.

Zu diesem Zweck stellte ich zwei Reihen von Versuchen unter Variierung des Chlorammoniumgehaltes an:

I. Fällungen der Phosphorsäure nach Schmitz bei Anwendung v. 20 ccm einer gesättigten Chlorammoniumlösung (circ. einfach-normal).

Arbeitsweise: Die abgewogene Dinatriumphosphatlösung versetzte ich mit der Schmitz'schen Magnesiamischung im Überschuss (24 cc[1]). Es bildete sich ein körniger Niederschlag[2]), der mit 8—10 Tropfen sechsfach-normaler Salzsäure wieder gelöst wurde. Sodann fügte ich 20 cc einer gesättigten Chlorammoniumlösung hinzu, füllte mit Wasser auf 100 cc auf, erhitzte bis zum beginnenden Sieden (95°) und fällte mit $2^1/_2$%igem Ammoniak genau nach den Vorschriften von Schmitz bezw. Treadwell. Alsbald schied der Niederschlag sich flockig aus, sodass beim Rühren das Ganze milchartig getrübt erschien. Nun wurde, wie Schmitz verlangt, so lange abwechselnd gefällt und der flockige Niederschlag, d. i. die nach Schmitz „milchartige Trübung" mit Salzsäure gelöst und von neuem gefällt, bis der zu Anfang sich ausscheidende Niederschlag körnig-krystallinisch auftrat. Dies geschah von 65° abwärts.

[1]) Der Rest bis zu meinem gewöhnlich angewandten Normalvolumen von 100 ccm.

[2]) Schmitz erwähnt nichts von einer derartigen Ausscheidung, vermutlich deshalb, weil die von ihm zugesetzte Menge Magnesiamischung genügend Säure enthielt, um die Bildung des Niederschlages zu verhindern. Treadwell setzt zu der Phosphatlösung von vornherein etwas Salzsäure, vermutlich, um das Auftreten dieser Ausscheidung zu verhindern.

Nach vollendeter Fällung liess ich vollständig erkalten, gab dann die vorgeschriebene Menge ($^1/_5$ des Gesamtvolumens) konzentrierten Ammoniaks hinzu, liess 10 Minuten stehen, wusch mit $2^1/_2\%$igem Ammoniak vollständig aus, trocknete bei 100°—110°, glühte bis zur Gewichtskonstanz und wog. Filtrate und Waschwässer waren und blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i—1 gr	
105	10.3932	9.9652	0.3680	0.3695	— 1.7 mgr
106	10.3890	9.9618	0.3675	0.3691	— 2.1 mgr

II. Fällungen der Phosphorsäure nach Schmitz bei Anwendung v. 40 ccm einer gesättigten Chlorammoniumlösung (circ. zweifach-normal).

Arbeitsweise: Dieselbe war die gleiche wie bei den Versuchen unter I. Der Verlauf der Fällung glich in allem dem dort angegebenen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i—1 gr	
107	10.3508	9.9250	0.3661	0.3691	— 2.1 mgr
108	10.7252	10.2839	0.3788	0.3686	— 2.6 mgr
109	10.3706	9.9442	0.3666	0.3689	— 2.3 mgr

Die Resultate sind bei Anwendung des geringeren Ammonsalzgehaltes um 1.7—2.1 mgr, bei Anwendung des höheren Chlorammoniumgehaltes um 2.1—2.7 mgr zu niedrig. Es handelt sich also hier um Differenzen

von 0.46%—0.73%, mithin keinesfalls um ein Verfahren, das den Anspruch auf besondere Genauigkeit, den man insbesondere bei Phosphorsäurebestimmungen zu machen gewohnt ist, erheben kann. Die Versuche direkt mit jenen zu vergleichen, die ich der Ermittlung des Einflusses höherer Temperaturen auf die Phosphorsäurebestimmung widmete, ist wegen der grundsätzlichen Verschiedenheit der jeweils angewandten Arbeitsweisen[1]) nicht angängig. Trotzdem stimmen die von mir bezüglich der Beschaffenheit der Ausscheidungen und deren Verhalten beim Abkühlen gemachten Beobachtungen mit den gelegentlich der systematischen Untersuchung dieser Verhältnisse früher angeführten (Versuche Nr. 57 bis Nr. 104) überein. Versuche Nr. 105 und Nr. 106 sind bezüglich des Chlorammoniumgehaltes und der Fällungstemperatur zu vergleichen mit den Versuchen Nr. 66—Nr. 68; Versuche Nr. 107—Nr. 109 unter Berücksichtigung derselben Verhältnisse mit den Versuchen Nr. 78—Nr. 80. In beiden Fällen, sowohl bei Anwendung des geringeren wie bei Anwendung des höheren Chlorammoniumzusatzes sind die erhaltenen Resultate wesentlich höher.

Es frägt sich nun, in welcher Weise sich diese Abweichungen erklären lassen:

Zunächst könnte, wie bereits erwähnt, die verschiedene Arbeitsweise die Ursache sein. Um darüber Klarheit zu schaffen, müsste eine umfangreichere Untersuchung unter Anwendung des Schmitz'schen Arbeitsverfahrens mit Variierung der Temperatur und des Chlorammoniumgehaltes ausgeführt werden.

Andererseits muss auf einen, bisher kaum beachteten Unterschied hingewiesen werden, dass nämlich Schmitz Kaliumphosphat, ich dagegen Natriumphosphat verwendete.

[1]) Schmitz fällt das angesäuerte Gemisch der Phosphatlösung und Magnesiamischung mit Ammoniak, ich nach Neubauer die neutrale Phosphatlösung mit ammoniakalischer Magnesiamixtur.

Wie im hiesigen Laboratorium festgestellt wurde [1]), übt die Gegenwart von Kaliumsalzen einen wesentlichen, im Sinne einer Erhöhung wirksamen Einfluss auf die Resultate bei Phosphorsäurebestimmungen aus und man kann daher wohl ohne weiteres diese Differenz auf die Gegenwart des Kaliumsalzes zurückführen.

Um mich davon zu überzeugen, führte ich nachstehende Versuche aus:

Bestimmung der Phosphorsäure nach B. Schmitz bei Gegenwart von Kaliumchlorid.

Arbeitsweise: Es wurde genau in der bei den Versuchen Nr. 107 bis Nr. 109 beobachteten Weise verfahren, nur dass der Phosphatlösung von vorneherein 0.746 gr festes Chlorkalium zugesetzt wurde, sodass die Fällungsflüssigkeiten bezüglich dieses Salzes $^1/_{10}$ normal waren. Im Verlauf der Fällung zeigten sich dieselben Erscheinungen wie bei genannten Versuchen. Ich erhielt auch hier klare Filtrate. In den Waschwässern ergaben sich jedoch geringe Nachfällungen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i. l gr	
110	10.4321	10.0030	0.3696	0.3708	— 0.4 mgr
111	10.3984	9.9705	0.3684	0.3708	—0 4 mgr

Man erhält scheinbar demnach richtige Resultate, aber nur in dem Falle, dass die Fällung bei Gegenwart von Kalium-jonen erfolgt. Schmitz's Pyrophosphatgewichte stellen sich hiemit als zufällige Kompensationsresultate heraus. Da im Vergleich mit den Fällungen Nr. 107 bis Nr. 109 ausser dem Chlorkalizusatz nichts in der Anordnung und Durchführung der Versuche geändert wurde, sind die höheren Pyrophosphatgewichte ausschliesslich dem Chlorkalium-Zusatz zuzuschreiben.

[1]) C. Wittmann, Inaugural-Dissertation in Vorbereitung.

Bestimmung der Phosphorsäure nach Jörgensen.

Was endlich das neueste, von Jörgensen angegebene Fällungsverfahren bei höherer Temperatur antrifft, so verfährt derselbe in folgender Weise:[1])

„Die ammoniakalische Lösung wird im bedeckten Gefäss bis zum eben eintretenden Blasenwerfen erhitzt und bei grösseren Phosphorsäuremengen mit 15 cc bis 20 cc der neutralen Magnesialösung tropfenweise unter Umschütteln versetzt, bei kleineren nehme man entsprechend weniger, ungefähr $^1/_5$ der verwendeten Ammoniaklösung (10 cc der Magnesialösung können eben 0.274 gr $Mg_2\ P_2\ O_7$ ausfällen, die 0.175 gr $P_2\ O_5$ entsprechen). Während der Abkühlung muss man häufig Schütteln, besonders bis der Niederschlag dicht krystallinisch geworden ist, und man filtriert nach mindestens 4 stündigem Stehen, aber auch beim Stehen über Nacht werden eben so gute Resultate erzielt. Das weitere Verfahren ist wie üblich: Nach sorgfältigem Auswaschen mit 2,5%igem Ammoniak, wobei man darauf achten muss, die an der Gefässwand festsitzenden Krystalle loszumachen, wird der Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen."

Unter Beachtung dieser Angaben wurden nun von mir Versuche sowohl in Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Ammonsalzen ausgeführt:

1. Fällungen bei Abwesenheit von Ammonsalzen.

Arbeitsweise: Zur abgewogenen Dinatriumhydrophosphatlösung wurden 20 cc Normalammoniak gegeben, mit Wasser auf 100 cc aufgefüllt, erhitzt bis zum Aufsteigen der ersten Dampfblasen und alsdann tropfenweise unter Umrühren 20 cc der angegebenen Magnesiamischung zugesetzt. Der Niederschlag schied sich flockig ab, wurde aber noch während des Magnesiamischungszusatzes krystallinisch. Nun liess ich 4 Stunden stehen, filtrierte, wusch mit $2^1/_2$%igem Ammoniak vollständig

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 45., 287 (1906).

aus, trocknete, glühte und wog in gewohnter Weise. Die Waschwässer blieben lange Zeit klar, über Nacht entstanden in denselben aber geringe Nachfällungen. Die Filtrate blieben klar.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i. l gr.	
112	10.4108	9.9825	0.3689	0.3709	— 0.3 mgr
113	10.4244	10.9956	0.3691	0 3706	— 0.6 mgr

2. Fällungen aus dreifach-normaler Chlorammonium-konzentration.

Arbeitsweise: Dieselbe war die gleiche wie bei den Versuchen unter 1. Schon während des Fällungsvorganges machten sich die Ammonsalze wie bei früher angestellten Versuchen ähnlicher Art in derselben Weise bemerkbar. Zu Anfang entstand gar kein Niederschlag, allmählich schied er sich in körnig-krystallinischer Form ab und setzte sich rasch zu Boden. Nach dem Trocknen hatten die Niederschläge auch hier eine ausgesprochen sandige Beschaffenheit. Die Filtrate blieben klar, in den Waschwässern zeigten sich geringe Nachfällungen.

№	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i. l gr	
114	10.4348	10.0055	0.3662	0 3672	— 4.0 mgr
115	10.3980	9.9702	0.3656	0.3680	— 3.2 mgr

Die Resultate zeigen, dass die von Jörgensen ausgearbeitete Methode entspricht, wenn es sich um Be-

stimmung der Phosphorsäure in ammonsalzfreien Lösungen handelt, nicht jedoch bei Gegenwart grösserer Ammonsalzmengen. Im letzteren Falle sind die Minusfehler sogar noch beträchtlicher als bei dem Verfahren nach Schmitz bezw. Schmitz-Treadwell. Besondere Vorzüge anderen Methoden gegenüber haben sich nicht ergeben.

Versuche über die Beseitigung des nachteiligen Einflusses der Ammonsalze auf die Resultate bei Phosphorsäurebestimmungen.

Die ersten Versuche, Magnesiumammoniumphosphatniederschläge durch Auflösen und Wiederholung der Fällung zu reinigen bezw. die Pyrophosphatgewichte durch dieses Verfahren zu verbessern, rührt von Kubel[1]) her.

Seine Untersuchung ist jedoch nicht genügend beweiskräftig, da er zu seinen Fällungen eine Magnesiamischung verwendete, die unter Benützung von Magnesiumsulfat hergestellt war, so dass dem ersten Niederschlag möglicherweise basisches Magnesiumsulfat beigemengt gewesen sein kann.

Wie durch spätere Untersuchungen festgestellt wurde, erhält man jedoch unter Umständen auch bei Anwendung chlormagnesiumhaltiger Magnesiamischungen unrichtige, allerdings im Gegensatz zu den Kubel'schen Versuchen zu niedrige Resultate, weshalb von Gooch und Austin[2]) das Verfahren, die Fällung zu wiederholen, wieder aufgenommen wurde. Eine eingehende Untersuchung über die Zuverlässigkeit dieser Methode wurde im hiesigen Laboratorium von C. Wittmann[3]) ausgeführt und auch von mir wurden einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt (Versuche Nr. 29 bis Nr. 32), welche die Wittmann'schen Ergebnisse, dass die

[1]) Z. anal. Chem. 8., 125 (1869).
[2]) l. c.
[3]) Inaugural-Dissertation in Vorbereitung.

Doppelfällung nur einer beschränkten Anwendung fähig ist, bestätigt.

Nachdem Neubauer nachgewiesen hatte, dass eine der wesentlichsten Fehlerquellen in der Flüchtigkeit eines Teiles des Phosphorpentoxydes bestehe, suchte er derartige Verluste dadurch zu beseitigen, dass er den Deckel des Tiegels, in welchem das Glühen der Phosphatniederschläge vorgenommen wurde, auf der Innenseite mit einer dünnen Magnesiumoxydschicht überzog [1]), der die Aufgabe zufallen sollte, die Phosphorpentoxyddämpfe zurückzuhalten. Ausserdem veröffentliche Neubauer eine Correktionstafel [2]) in Form einer graphischen Darstellung der Phosphorpentoxydverluste, mit Hilfe deren im praktischen Falle ohne weiteres die Richtigstellung der Resultate erfolgen könne.

Diese Art der Korrektion fand jedoch keinen Anklang, zum Teil sogar abfällige Kritik. Um mich selbst von der Zuverlässigkeit dieses Verfahrens zu überzeugen, stellte ich folgende Kontrollversuche an:

Arbeitsweise: Die abgewogene Dinatriumhydrophosphatlösung wurde bezüglich der Ammonsalze ein- bezw. dreifach-normal gemacht und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt, sodann in gewohnter Weise mit der Magnesiamischung vom Mischungsverhältnis: $MgCl_2 . 6aq. : NH_4Cl : NH_3 = 1 : 2 : 2$ gefällt und die getrockneten Niederschläge im Platin- bezw. Porzellantiegel bei aufgelegtem, mit Magnesiumoxyd versehenen Deckel [3]) vorsichtig geglüht.

---

[1]) Dies werde am leichtesten dadurch erreicht, dass man in Wasser aufgeschlämmtes, frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd in dünner Schicht auf den Deckel aufstreiche und nach dem Trocknen durch Glühen in Magnesiumoxyd überführe. Die von ihm aufgetragene Menge entspricht ungefähr 2 mgr. (Zeitschrift f. anorg. Chem. **2.**, 48 (1892).

[2]) Zeitschrift f. anorg. Chem. **4.**, 266 (1893).

[3]) Die am Deckel befindlichen Magnesiumoxydmengen betrugen: Versuch Nr. 116: 2.7 mgr; Nr. 117: 3.2 mgr; Nr. 118: 2.6 mgr; Nr. 119: 2.1 mgr.

1) Bei einfach-normaler Chlorammonium-konzentration.

№	Phosphatlösg.		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	P_2O_5 gebunden mgr	P_2O_5 Verlust mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr			
116	10.4218	9.9936	0.3662	0.3677	— 3.5 mgr	0.7 mgr	2.8 mgr
117	10.3394	9.9142	0.3642	0.3687	— 2.5 mgr	0.4 mgr	2.1 mgr

2) Bei dreifach-normaler Chlorammonium-konzentration.

№	Phosphatlösg.		$Mg_2P_2O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr	P_2O_5 gebunden mgr	P_2O_5 Verlust mgr
	gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr			
118	10.3998	9.9720	0.3653	0.3677	— 3.5 mgr	2.0 mgr	1.5 mgr
119	10.5228	10.0899	0.3683	0.3663	— 4.9 mgr	0.7 mgr	4.2 mgr

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, wird zwar in allen Fällen Phosphorpentoxyd gebunden, in keinem aber so viel als gebunden werden sollte, um die Methode als quantitativ ansprechen zu können. Auch in anderer Hinsicht scheint dieselbe weniger empfehlenswert zu sein. Der Magnesiumoxydbeschlag haftet nämlich, falls das Gewicht von 2 mgr bis 3 mgr nicht viel überschritten wird, nur an Platindeckeln gut. Bei Benützung von Porzellandeckeln, zumal bei noch wenig in Gebrauch gewesenen, läuft man, wie ich erfahren musste, trotz aller Vorsicht Gefahr, mechanische Verluste durch Abspringen von Magnesiumoxydpartikelchen zu erleiden.

Tatsächlich fehlt uns also zur Zeit ein Verfahren, bei Gegenwart von Ammonsalzen Phosphorsäurebestim-

mungen mit befriedigenden Resultaten ausführen zu können. Nach allen Erfahrungen schien wenig Aussicht zu bestehen, das Fällungsverfahren so zu beeinflussen, dass ein normal zusammengesetzter Dimagnesiumammoniumphosphatniederschlag entstehen müsste. Mehr Erfolg versprach ich mir von einer Modifikation des Neubauer'schen Verfahrens, die flüchtige Phosphorsäure zurückzuhalten. Meinen ersten Versuchen nach dieser Hinsicht ging die Überlegung voraus, es könnte die Bindung des beim Glühen der in ammonsalzhaltigen Lösungen durch Fällung mit Magnesiamischung entstandenen Monomagnesiumammoniumphosphates freiwerdenden Phosphorpentoxydes dadurch begünstigt werden, dass

1) grössere Magnesiumoxydmengen in Anwendung kommen;

2) dieselben in möglichst innige Berührung mit den in angegebener Weise durch Glühen sich zersetzenden Niederschlägen gebracht werden und

3) durch allmählich gesteigertes Glühen einer zu raschen Entwicklung der Phosphorpentoxyddämpfe vorgebeugt wird.

Diesem Rechnung tragend, führte ich in meiner Normaldinatriumphosphatlösung bei wechselnder Ammonsalzkonzentration in bekannter Weise mit der Magnesiamischung vom Mischungsverhältnis $MgCl_2 . 6aq. : NH_4Cl : NH_3 = 1 : 2 : 2$ Phosphorsäurefällungen aus, brachte die getrockneten Phosphatniederschläge in Porzellantiegel, in welchen bekannte Mengen (0.4 gr bis 0.5 gr) gut ausgeglühten Magnesiumoxydes sich befanden, mengte Magnesiumoxyd und Phosphat gut miteinander und glühte bei aufgelegtem Deckel äusserst langsam und mit ganz allmählich stärker werdender Flamme zuerst über dem Bunsenbrenner und schliesslich über dem Gebläse zur Gewichtskonstanz.

Anmerkung: Filter und Nachfällungen wurden in einem zweiten Tiegel verarbeitet.

№	NH_4 Cl-Conzentration	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
		gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr	
120	1 f. normal	10.4538	10.0240	0.3697	0.3701	— 1.1 mgr
121		10.4048	9.9767	0.3660	0.3681	— 3.1 mgr
122	2 f. normal	10.3790	9.9522	0.3640	0.3679	— 3.3 mgr
123		10.4306	10.0016	0.3668	0.3680	— 3.2 mgr
124	3 f. normal	10.4180	9.9897	0.3666	0.3683	— 2.9 mgr
125		10.4284	9.9992	0.3667	0.3679	— 3.3 mgr
126	4 f. normal	10.4633	10.0330	0.3671	0.3672	— 4.0 mgr
127		10.3989	9.9710	0.3636	0.3659	— 5.3 mgr
128	5 f. normal	10.4170	9.9885	0.3665	0.3681	— 3.1 mgr
129		10.4525	10.0225	0.3660	0.3665	— 4.7 mgr

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass meine Überlegung zwar richtig war, da nahezu in allen Fällen mehr flüchtige Phosphorsäure zurückgehalten wird als bei dem im Vorstehenden angewandten Verfahreu nach Neubauer (Versuche: Nr. 116 –119 incl.), dass aber entweder die Fähigkeit des Magnesiumoxydes, in dieser Form angewendet, Phosphorpentoxyd zu binden, sehr gering ist oder der Reaktionsverlauf so träge sich gestaltet, dass genaue Resultate aller Wahrscheinlichkeit nach hiedurch nicht erreicht werden können. Um so mehr nimmt es mich Wunder, wenn es Neubauer gelingt, mit seinen relativ geringen Mengen von Magnesiumoxyd auf die von ihm angegebene Weise sogar mehr Phosphorpentoxyd binden zu können als nach den stöchiometrischen Beziehungen [1]) gebunden werden kann.

Augenscheinlich ist die Ursache des Misslingens darin zu suchen, dass die Phosphorsäuredämpfe mit dem

[1]) 3 Mg O: $P_2 O_5$ = 120:142. Demnach kann eine gegebene Magnesiumoxydmenge höchstens das 1.2-fache ihres eigenen Ge-

trocknen Magnesiumoxyd nur sehr träge reagieren bezw. bereits, bevor eine Vereinigung der beiden Stoffe stattfindet, die Phosphorsäuredämpfe sich aus dem Tiegel verflüchtigen. Ich versuchte daher eine Umwandlung des ammoniakreichen Phosphates in das magnesiumreiche wenigstens bis zu einem gewissen Grade dadurch zu erreichen, dass ich die beiden bereits vor dem Glühen unter Mitwirkung von Wasser zur Reaktion brachte. Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

Zur abgewogenen Dinatriumhydrophosphatlösung wurde jeweils die aus der nachstehenden Tabelle ersichtliche Chlorammoniummenge zugesetzt, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und unter Umrühren tropfenweise mit der Magnesiamischung [1]) vom Mischungsverhältnis: $MgCl_2 . 6\,aq : NH_4Cl : NH_3 = 1:2:2$ tropfenweise gefällt. Nach einstündigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen Phosphatniederschlag abfiltriert, mit Normalammoniak ausgewaschen und die Niederschläge bei 100°—110° getrocknet. [2])

Das getrocknete Phosphat wurde nun in einen Porzellantiegel gebracht, der, nachdem ich in denselben reines Magnesiumoxyd abgewogen hatte (0.4 gr bis 0.5 gr), zur Konstanz ausgeglüht worden war. Mittels eines dünnen Platinspatels mengte ich alsdann Phosphat und Magnesiumoxyd so gut wie möglich, setzte ungefähr

---

wichtes an Phosphorsäure binden. Da Neubauer Magnesiumoxydmengen von 2 mgr in Anwendung bringt, so muss es immerhin als auffallend bezeichnet werden, dass er etwa das 8-fache (Siehe Zeitschrift f. anorg. Chem. 4., 253 (1893) zu binden vermag!

[1]) Es wurde ein Überschuss von 5 ccm angewendet.

[2]) In allen Fällen erhielt ich Filtrate und Waschwässer, die anfangs klar waren. Je nach dem grösseren oder geringeren Ammonsalzgehalt aber zeigten sich beim Stehen über Nacht in beiden erhebliche oder wenig erhebliche Nachfällungen in den Filtraten, nachdem sie abermals mit Magnesiamischung versetzt worden waren. Nachträgliche Versuche zeigten, dass die Nachfällungen in den Filtraten vermieden werden, wenn man bei der Fällung einen grossen Überschuss von Magnesiamischung (20 cc Überschuss) in Anwendung bringt.

10 ccm Wasser zu, rührte[1]) mit dem Platinspatel gut durcheinander, trocknete das Ganze bei 60°—70° vollständig im Thermostaten, sodann vorsichtshalber, allmählich ansteigend bei 100°, 120° und 150° und glühte schliesslich bei aufgelegtem Deckel sehr vorsichtig und zwar anfänglich mit ganz kleiner Flamme über dem Bunsenbrenner zur Konstanz und schliesslich über dem Gebläse noch 15—20 Minuten.

Anmerkung: Das Filter wurde, nachdem man mit Hilfe desselben den Platinspatel, mit welchem Niederschlag und Magnesiumoxyd gemengt worden waren, gereinigt hatte, für sich in einem eigenen Tiegel verascht und geglüht[2]); ebenda wurden auch die Nachfällungen verarbeitet, die sich jeweils in Waschwasser oder Filtrat ergaben. Beide Tiegel mit Inhalt wurden dann zusammen auf einmal gewogen wie ich auch das Gewicht derselben ohne Phosphat und Filterasche durch eine gemeinsame Wägung bestimmte.

№	NH_4 Cl-Conzentration	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
		gr	ccm	gefunden gr	reduz. auf 10 cc Normallösg. i=1 gr	
130	1 f. normal	10.4181	9.9896	0.3692	0.3708	— 0.4 mgr
131		10.4350	10.0057	0.3700	0.3711	— 0.1 mgr
132	2 f. normal	10.4241	9.9954	0.3692	0.3707	— 0.5 mgr
133		10.3966	9.9690	0.3686	0.3711	— 0.1 mgr
134	3 f. normal	10.4255	9.9967	0.3693	0.3707	— 0.5 mgr
135		10.4224	9.9937	0.3694	0.3709	— 0 3 mgr
136	4 f. normal	10.4110	9.9827	0.3688	0.3707	— 0.5 mgr
137		10.4546	10.0246	0.3697	0.3701	— 1.1 mgr
138	5 f. normal	10.4464	10.0165	0.3696	0.3703	— 0.8 mgr
139		10.4249	9.9960	0.3686	0.3702	— 1.0 mgr

[1]) Beim Anrühren des Magnesiumoxydes und Phosphats trat leichte Erwärmung ein und gleichzeitig ein schwacher Ammoniakgeruch auf, der beim Erhitzen im Thermostaten intensiver wurde.

[2]) Beim Glühen löst der Tiegelinhalt von den Wänden sich los und zieht sich allmählich zu einem kompakten Kuchen zusam-

Die Tabelle lässt ersehen, dass diese Art der Behandlung der Phosphatniederschläge zum Ziele führt. Nur bei Fällungen aus nahezu gesättigten Ammonsalzlösungen gelingt es anscheinend nicht, zu normalen Werten zu gelangen.

Die Erklärung hiefür ergibt sich aus folgender theoretischer Überlegung: Die bei der Fällung aus ammonsalzhaltigen Lösungen entstehenden Verluste an Magnesiumpyrophosphat bestehen naturgemäss aus der Summe zweier Teilbeträge, von denen der erste dem tatsächlich flüchtigen Phosphorpentoxyd entspricht, während der zweite gleich der dieser Phosphorpentoxydmenge entsprechenden Magnesiumoxydmenge ist. Von je 222 Teilen fehlenden Magnesiumpyrophosphats werden also 142 Teile = 70% Phosphorpentoxyd durch mein Verfahren zurückgewonnen, während 80 Teile = 30% Magnesiumoxyd, weil überhaupt nicht in den Niederschlag eingegangen, als uneinbringbarer Verlust betrachtet werden müssen. Derselbe beträgt also pro Milligramm Gesamtverlust bei direktem Glühen des Niederschlages 0.3 mgr. Da nun nach den Versuchen Wittmanns, die in meinen eigenen Analysen Nr. 29 bis Nr. 32 eine Bestätigung finden, bei ein- bis zweifach normaler Chlorammoniumkonzentration der Fehler ein Milligramm nur um ein Geringes überschreitet, so kann man das von mir angegebene Verfahren für diese Fälle ohne weiteres als vollkommen befriedigend bezeichnen. Ist die Menge der Ammonsalze so beträchtlich, dass der Verlust eine unzulässige Höhe erreichen würde, so hat man es jederzeit in der Hand, durch Vergrösserung des Fällungsvolumens die Chlorammoniumkonzentration auf einen Grad zu bringen, bei dem, wie bemerkt, die Fehler innerhalb der allgemein zulässigen Grenze sich bewegen.

---

men, der keinerlei Risse zeigt, wenn richtig gearbeitet wurde. Andernfalls kann es vorkommen, dass derselbe in mehrere Teile zerfällt, und ich glaube, beobachtet zu haben, dass in solchen Fälle etwas zu niedrige Resultate erhalten wurden.

Anmerkung: Zum Schluss will ich nicht versäumen, auf zwei Eigenschaften des Magnesiumoxydes ausdrücklich hinzuweisen, deren Nichtbeachtung sehr leicht merkliche Verluste zur Folge haben kann. Zunächst ist es das Bestreben des Magnesiumoxydes, Kohlensäure und Wasser aus der Luft anzuziehen, weshalb eiliges Wägen geboten erscheint. Die Bindung der Kohlensäure und des Wasserdampfes geht nämlich so rasch vor sich, dass bei säumigem Wägen die Fehler Milligramme betragen können. Sodann kommt sein geringes spezifisches Gewicht in Betracht. Daher ist die grösste Vorsicht einerseits beim Trocknen im Thermostaten, andererseits beim Glühen über Brenner und Gebläse zu wahren; denn bei beschleunigtem Prozess können durch die grösseren Mengen des sich entwickelnden Wasserdampfes und Ammoniakgases Magnesiumoxydteilchen mitgerissen werden, ebenso durch die Luftströmung, welche entsteht, wenn beim Glühen die Flamme am Rande des Tiegels vorbeistreicht, was infolgedessen ebenfalls zu vermeiden ist.

Diese lästigen Eigenschaften des Magnesiumoxydes bestimmten mich, dasselbe, wenn möglich, durch eine andere Verbindung zu ersetzen. Es lag nahe, an Zinkoxyd zu denken, da dieses ein bedeutend höheres spezifisches Gewicht besitzt und geringes Bestreben zeigt, Wasser und Kohlensäure anzuziehen. Ich führte daher unter Anwendung desselben bei dreifach normaler Chlorammoniumkonzentration dieselben Versuche aus wie im Vorstehenden mit Magnesiumoxyd.

M	Phosphatlösung		$Mg_2 P_2 O_7$		Differenz gegen den Normalwert 0.3712 gr
	gr	ccm	gefunden gr	reduziert auf 10 ccm Normallösg. i=1 gr	
140	10.3934	9.9660	0.3634	0.3660	—5.2 mgr
141	10.3890	9.9619	0.3632	0.3650	—6.3 mgr

Die erhaltenen Resultate lassen erkennen, dass Zinkoxyd nahezu gar kein Phosphorpentoxyd zurückhält, weshalb mangels anderweitigen Ersatzes Magnesiumoxyd trotz seiner lästigen Eigenschaften beibehalten werden muss.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Erfahrungstatsache, dass die Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphates bei Gegenwart von Ammonsalzen zu Niederschlägen führt, in denen das normale Verhältnis zwischen Magnesiumoxyd und Phosphorsäure zu Gunsten des letzteren Bestandteiles eine Änderung erfährt, gab bereits, wie auch aus der vorliegenden Arbeit ersichtlich, einer Reihe von Analytikern Anlass, Mittel und Wege zu suchen, diesen störenden Einfluss zu beseitigen. Während wir nun bei Magnesiumbestimmungen in der Verflüchtigung der Ammonsalze ein unter allen Umständen anwendbares und zum Ziele führendes Mittel besitzen, lässt sich dieses Verfahren für Phosphorsäurebestimmungen wegen der damit verbundenen Phosphorsäureverluste nicht gebrauchen. Die Prüfung der bisher zur Ausschaltung des Einflusses der Ammonsalze vorgeschlagenen Methoden (Neubauer, Gooch und Austin, Järvinen, Schmitz, Jörgensen) führte, wie aus den Darlegungen und Versuchen pag. 104—109 hervorgeht, zu dem Ergebnis, dass uns zur Zeit tatsächlich kein Verfahren zur Verfügung steht, das es ermöglicht, Phosphorsäure, zumal bei Gegenwart grösserer Ammonsalzmengen exakt zu bestimmen. Diesen, bei der Wichtigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure überaus empfindlichen Mangel, glaube ich durch Ausarbeitung eines unter allen Umständen anwendbaren Verfahrens beseitigt zu haben, das auf der vollständigen Bindung der überschüssigen Phosphor-

säure durch Magnesiumoxyd beruht (Versuche Nr. 130 bis Nr. 139) und nur eine verhältnismässig geringfügige Einschränkung erfahren muss für den Fall, dass die Fällung aus Lösungen vorgenommen werden muss, deren Gehalt dreifachnormale Chlorammoniumkonzentration übersteigt.

Die eben erwähnte Prüfung, der bisher zur Eliminierung des nachteiligen Einflusses der Ammonsalze angegebenen Methoden erstreckte sich zum grossen Teil auf die Beschaffung umfangreicheren Tatsachenmaterials zur Beurteilung der in neuerer Zeit in Aufnahme gekommenen Fällungen in der Hitze (Schmitz, Jörgensen). Das Ergebnis der einschlägigen zahlreichen Versuche (Nr. 45 bis Nr. 115) lässt keinen Zweifel darüber, dass die Anwendung höherer Temperaturen gegenüber der bisher üblichen Fällungsweise bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Vorteile bietet und insbesondere von einer Eliminierung des Einflusses der Ammonsalze keine Rede sein kann. Dass das Verfahren von Schmitz richtige Resultate liefert, konnte ich, wie die Versuche Nr. 105 bis Nr. 111 überzeugend beweisen, auf eine zufällige Kompensation zweier Fehler zurückführen, von denen der eine insofern von allgemeinem Interesse ist, als er in direktem Widerspruch mit einer Behauptung Järvinens steht, dass bei Phosphorsäurebestimmungen der Art des Kations keine Bedeutung beizulegen sei.

Endlich erwähne ich noch als Ergebnis einer vergleichenden Untersuchung über die Zusammensetzung der verschiedenen, bisher vorgeschlagenen Magnesiamixturen (Versuche: pag. 9 bis pag. 24 inkl.) die Einführung einer nach den Grundsätzen der Volumetrie zusammengesetzten Normalmagnesiamischung.